

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-248322

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
B05D 7/24
B41N 1/14
G03F 7/00
G03F 7/004

(21)Application number : 2002-049707

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.2002

(72)Inventor : MIYAKE HIDEO
ODA AKIHISA

(54) METHOD FOR PRODUCING ORIGINAL PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a positive-working original printing plate for an infrared laser for direct plate making having excellent scratch resistance and distinguishability between image and non-image areas, and particularly printing resistance, with which direct plate making can be carried out particularly from digital signals of a computer or the like.

SOLUTION: In the method for producing the original printing plate having a multilayer structure by disposing a layer comprising an alkali-soluble resin on a support and disposing on the layer an image recording layer comprising an alkali-soluble resin and an IR absorbent and having solubility in an alkaline aqueous solution increased by exposure, a solvent which dissolves <20 mass% of the component of the above lower layer is used as the solvent of a coating liquid for the image recording layer used to form the above image recording layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the negative for printing for the so-called direct platemaking which can carry out direct platemaking from the digital signal of a computer etc., and the negative for printing which damage resistance and whose latitude of development were large above all, and was excellent in especially print durability ability in more detail about the manufacture approach of the negative for printing.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for development of the laser in recent years, **** better **, and the solid state laser and semiconductor laser which have a luminescence field especially in infrared rays from near-infrared can come to hand [high power and a small object] now easily. As the exposure light source at the time of engraving directly from the digital data outputted from a computer etc., such laser is very useful.

[0003] The charge for infrared laser of a positive type lithography plate for this direct platemaking The binder resin of alkali water-solution fusibility, and the infrared absorption agent which absorbs light and generates heat It considers as an indispensable component. (It may be hereafter called IR color) etc. -- IR color etc. in the unexposed section (image section) It works as a lysis inhibition agent to which the solubility of binder resin is substantially reduced by the interaction with binder resin. In the exposure section (non-image section) Since the interaction of IR color etc. and binder resin becomes weaker with the generated heat and it dissolves in an alkali developer, the lithography version with which the image section was distributed over the image is formed.

[0004] however, at such a charge for infrared laser of a positive type lithography plate The dissolution resistance over the developer of the unexposed section (image section) in various service conditions, It could not say that the difference between the solubility of the exposure section (non-image section) was still enough, but there was a problem that the overdevelopment (film decrease phenomenon in which the image section also begins to melt and the image film becomes thin) and poor development (residual membrane phenomenon which remains without the non-image section's dissolving and going out) of a service condition by fluctuation tend to occur. Moreover, also when it tends to have changed a surface state -- a detailed blemish arises by the ability to sometimes touch. [since reinforcement is low, it is dealt with, and] on a front face -- and such a detailed blemish and slight surface fluctuation arose, the solubility of the circumference of it increased, the unexposed section (image section) dissolved at the time of development, it became remains-like of a crack, and the image layer also had the problem of cause degradation of ** -proof, and poor impression nature.

[0005] Such a problem originates in an essential difference of the platemaking mechanism of the charge for infrared laser of a positive type lithography plate and the charge of a positive type lithography plate which engraves by UV exposure. Namely, although binder resin, and the onium salt and quinone diazide compounds of alkali water-solution fusibility are used as an indispensable component at the charge of a positive type lithography plate which engraves by UV exposure In the exposure section (non-image

section), light decomposes, this onium salt and quinone diazide compounds not only work as a lysis inhibition agent by the interaction with binder resin in the unexposed section (image section), but they generate an acid, and they play two roles of working as a dissolution accelerator.

[0006] On the other hand, it is only working as a lysis inhibition agent of the unexposed section (image section), and IR color in the charge for infrared laser of a positive type lithography plate etc. does not promote the dissolution of the exposure section (non-image section). Therefore, in the charge for infrared laser of a positive type lithography plate, in order to take out the soluble difference of the unexposed section and the exposure section, if the soluble high thing to an alkali developer is used, cause film decrease, damage resistance is reduced, or it has problems, like the condition before development becomes unstable beforehand as binder resin. On the other hand, the fall of sensibility will be caused, if the solubility of binder resin is made low in order to strengthen the unexposed section. Therefore, the range of the development conditions which can maintain epicritic [of the image section and the non-image section] (it is called development latitude) is restrained.

[0007] Dissolution control is lost in the exposure section and development of the alternative dissolution inhibitor that dissolution control is maintained in the unexposed section is considered variously. For this reason, the former, At JP,7-285275,A etc. to the recording layer of the charge for infrared laser of a positive type lithography plate A light-and-heat conversion agent, While checking the solubility of this layer and raising damage resistance by adding the matter to which it is pyrolysis nature and the solubility of alkali fusibility resin is substantially reduced in the condition of not pyrolyzing In the exposure section, this matter is decomposed by the heat changed by the light-and-heat conversion agent, the dissolution depressant action of alkali fusibility resin is lost, and the technique in which sensibility may be raised is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although it cannot say that a dissolution facilitatory effect, epicritic, film physical properties, and the improvement effectiveness of sensibility are enough even if it adds these compounds and sees to some extent, the improvement of print durability ability is still inadequate, and the further improvement of print durability ability is in a required situation. Therefore, it is to show a means to obtain the negative for printing which raised especially print durability ability enough while especially the purpose of this invention conquers the fault of the above-mentioned Prior art in connection with the negative for printing for the so-called direct platemaking which can carry out direct platemaking from the digital signal of a computer etc., raises epicritic [with the non-image section, the discrimination, i.e., the image section, in development,] and makes damage resistance improve.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In spite of having examined from the former the above-mentioned solution technical problem represented by damage resistance and epicritic [in development] from a use material side, this invention person The place which inquired wholeheartedly in view of having not resulted in still sufficient solution paying attention to the manufacture conditions of the negative for printing, As a result of repeating examination for the mechanical property of the image film, and print durability ability being influenced remarkably above all further based on a header and this discovery with the property of the use solvent of the coating liquid for image recording layers at the time of painting an image recording layer, it came to complete invention. That is, this invention is as follows.

[0010] On a base material, by water-insoluble nature, (1) And the lower layer containing alkali fusibility resin, Manufacture of the negative for printing of the multistory configuration which prepared the image recording layer in which it is water-insoluble nature on it, and the solubility over an alkaline water solution increases by exposure of infrared laser including alkali fusibility resin and an infrared absorption agent is faced. The manufacture approach of the negative for printing characterized by using the solvent which does not dissolve said lower layer component more than 20 mass % as a solvent of the coating liquid for image recording layers used for formation of said image recording layer.

[0011] Although the upper layer is applied in spreading of the negative for printing of a multistory configuration after usually drying a lower layer continuing to lower layer spreading Using the solvent

which does not dissolve a lower layer component more than 20 mass % in this invention as a solvent of the coating liquid for image recording layers used for formation of the upper layer, i.e., an image recording layer, i.e., by controlling mixing of the lower layer component to an image recording layer. It is the description that the solubility of the image section decreases in case the obtained negative is development (reduction of film decrease), the dissolution of the non-image section is promoted (reduction in a residual membrane), and development latitude is expanded as a result, and are hard coming to also attach a blemish, and especially print durability ability improves notably.

[0012] Selection of the solvent of the coating liquid for image recording layers in manufacture of the above-mentioned negative for printing is presumed as follows, although the damage resistance or development latitude of the negative for printing, and the manifestation device of the unexpected and remarkable effectiveness exerted on print durability ability above all are not certain. That is, generally with the negative for printing of a multistory configuration, it is the design which is easy to dissolve a lower layer and cannot dissolve the upper layer easily from a lower layer from viewpoints, such as epicritic reservation in development. For this reason, generally the component which has a dissolution promotion function is contained in the lower layer. If elution is carried out to the upper layer in the case of the upper spreading of the component which has this dissolution promotion function, osmosis of the developer from increase and the upper layer will be promoted for this in the upper solubility, the effect of the sensitization layer on a developer (a base material near [Especially]) will become large, and it will be thought as a result of the adhesion force of the sensitization layer to a base material decreasing etc. that print durability ability deteriorates. Therefore, by choosing the solvent which cannot dissolve easily lower layer components, such as a component which has the above-mentioned dissolution promotion function, as a solvent of the coating liquid for the upper layers like this invention. The elution to the upper layer of lower layer components, such as a component which has the above-mentioned dissolution promotion function, is controlled, a sensitization layer stops being influenced of a developer easily, as a result, degradation of print durability ability is prevented, and that whose print durability ability improves notably conventionally is presumed.

[0013] Although the elution to the upper layer of lower layer components, such as a component which has the above-mentioned dissolution promotion function, weakens the upper development-proof nature (resist nature), therefore it not only causes degradation of print durability ability, but it worsens development latitude, damage resistance, etc. The solvent of the coating liquid for the upper layers is chosen like this invention, if the elution to the upper layer of lower layer components, such as a component which has a dissolution promotion function, is controlled, the upper development-proof nature will improve and development latitude, damage resistance, etc. will be improved. Moreover, since change of a presentation of the coating liquid for the upper layers will be controlled over a long time in the continuous manufacture covering the long time of the negative for printing for example, if the elution of the lower layer component to the coating liquid for the upper layers is controlled when spreading of the coating liquid for the upper layers is continuously performed over a long time, stability can be carried out for a long time, and the negative for printing can be manufactured continuously.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The manufacture approach of the negative for printing of this invention by water-insoluble nature. And the lower layer containing alkali fusibility resin, Are water-insoluble nature on it, and the image recording layer in which the solubility over an alkaline water solution increases by exposure of infrared laser is faced preparing on a base material including alkali fusibility resin and an infrared absorption agent. It is the manufacture approach of the negative for printing of the multistory configuration characterized by using the solvent which does not dissolve the lower layer above-mentioned component more than 20 mass % as a solvent of the coating liquid for image recording layers used for formation of the above-mentioned image recording layer. The negative for printing of a multistory configuration with which the manufacture approach of this invention is applied first is explained, and, subsequently the manufacture approach is described.

[0015] [Alkali fusibility resin] Next, the alkali fusibility resin (high molecular compound) contained in

the image recording layer of the negative for printing used for this invention is explained. In the image recording layer of the negative for printing used for this invention, the high molecular compound (it is also hereafter called suitably an alkali fusibility macromolecule or alkali fusibility resin) of water-insoluble nature and alkali water solubility contains. With this alkali fusibility macromolecule, the homopolymers which contain an acidic group in the principal chain and/or side chain in a macromolecule, these copolymers, or such mixture are included. Therefore, the image recording layer concerning this invention has the property which will be dissolved if an alkaline developer is contacted. [0016] Although there will be especially no limit conventionally as an alkali fusibility macromolecule if well-known, it is desirable that it is the high molecular compound which has one functional group of (1) phenolic hydroxyl group, (2) sulfonamide radical, and (3) activity imide radical in intramolecular. For example, although the following are illustrated, it is not limited to these.

[0017] (1) As a high molecular compound which has a phenolic hydroxyl group, novolak resin and pyrogallol acetone resin, such as phenol formaldehyde resin, m-cresol formaldehyde resin, p-cresol formaldehyde resin, m-/p-mixing cresol formaldehyde resin, a phenol / cresol (any of m-, p-, or m-/p-mixing are sufficient) mixing formaldehyde resins, and xylenol formaldehyde resins, are mentioned, for example. It is desirable to, use for a side chain the high molecular compound which has a phenolic hydroxyl group in addition to this as a high molecular compound which has a phenolic hydroxyl group. The high molecular compound which is made to carry out copolymerization of other polymerization nature monomers for the polymerization nature monomer which becomes a side chain from the low molecular weight compound which has one or more unsaturated bonds in which a phenolic hydroxyl group and a polymerization are possible as a high molecular compound which has a phenolic hydroxyl group, respectively to homopolymerization or this monomer, and is obtained is mentioned.

[0018] As a polymerization nature monomer which has a phenolic hydroxyl group, the acrylamide and methacrylamide which have a phenolic hydroxyl group, acrylic ester, methacrylic ester, or hydroxystyrene is mentioned. Specifically N-(2-hydroxyphenyl) acrylamide, N-(3-hydroxyphenyl) acrylamide, N-(4-hydroxyphenyl) acrylamide, N-(2-hydroxyphenyl) methacrylamide, N-(3-hydroxyphenyl) methacrylamide, N-(4-hydroxyphenyl) methacrylamide, o-hydroxyphenyl acrylate, m-hydroxyphenyl acrylate, p-hydroxyphenyl acrylate, o-hydroxyphenyl methacrylate, m-hydroxyphenyl methacrylate, p-hydroxyphenyl methacrylate, o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, p-hydroxystyrene, 2-(2-hydroxyphenyl) ethyl acrylate, 2-(3-hydroxyphenyl) ethyl acrylate, 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl acrylate, 2-(2-hydroxyphenyl) ethyl methacrylate, 2-(3-hydroxyphenyl) ethyl methacrylate, 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl methacrylate, etc. can be used suitably. The resin which has this phenolic hydroxyl group may be used combining two or more kinds. Furthermore, the condensation polymerization object of the phenol and formaldehyde which have an alkyl group of carbon numbers 3-8 like t-butylphenol formaldehyde resins and octyl phenol formaldehyde resins as substituents may be used together as indicated by the U.S. Pat. No. 4,123,279 specification.

[0019] (2) The high molecular compound which is made to carry out copolymerization of other polymerization nature monomers for the polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical to homopolymerization or this monomer as an alkali fusibility high molecular compound which has a sulfonamide radical, and is obtained is mentioned. As a polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical, the polymerization nature monomer which consists of a low molecular weight compound which has sulfonamide radical-NH-SO₂- which at least one hydrogen atom combined, and one or more unsaturated bonds in which a polymerization is possible, respectively on a nitrogen atom is mentioned into 1 molecule. Also in it, the low molecular weight compound which has an acryloyl radical, an allyl group or a BINIROKISHI radical, and a permutation, a mono-permutation amino sulfonyl group or a permutation sulfonyl imino group is desirable.

[0020] (3) As for the alkali fusibility high molecular compound which has an activity imide radical, what has an activity imide radical in intramolecular is desirable, and the high molecular compound which is made to carry out copolymerization of other polymerization nature monomers for the polymerization nature monomer which consists of a low molecular weight compound which has one or more unsaturated bonds in which an activity imide radical and a polymerization are possible in 1

molecule as this high molecular compound, respectively to homopolymerization or this monomer, and is obtained is mentioned.

[0021] Specifically as such a compound, N-(p-tosyl) methacrylamide, N-(p-tosyl) acrylamide, etc. can be used suitably.

[0022] Furthermore, it is desirable to use the high molecular compound to which the polymerization of the two or more sorts in the polymerization nature monomer which has said phenolic hydroxyl group, the polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical, and the polymerization nature monomer which has an activity imide radical was carried out as an alkali fusibility high molecular compound, or the high molecular compound which is made to carry out copolymerization of other polymerization nature monomers to these two or more sorts of polymerization nature monomers, and is obtained. When carrying out copolymerization of the polymerization nature monomer which has the polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical, and/or an activity imide radical to the polymerization nature monomer which has a phenolic hydroxyl group, as for the combination mass ratio of these components, it is desirable that it is in the range of 50:50 to 5:95, and especially the thing in the range of 40:60 to 10:90 is desirable.

[0023] the monomer which gives alkali fusibility when an alkali fusibility macromolecule is the copolymer of the polymerization nature monomer which has said phenolic hydroxyl group, the polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical or the polymerization nature monomer which has an activity imide radical, and other polymerization nature monomers in the negative for printing used for this invention -- more than 10 mol % -- containing -- desirable -- more than 20 mol % - - what is included is more desirable. If there are few monomer components which give alkali fusibility than ten-mol %, alkali fusibility tends to become inadequate and the improvement effectiveness of development latitude may not be attained enough.

[0024] Although the compound mentioned to following (m1) - (m12) can be illustrated as other monomer components which can carry out copolymerization to the polymerization nature monomer which has said phenolic hydroxyl group, the polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical, or the polymerization nature monomer which has an activity imide radical, it is not limited to these. In addition, as the approach of copolymerization of an alkali water-soluble high molecular compound, the graft copolymerization method and block which are known conventionally can use heavy lawfulness, a random copolymerization method, etc.

[0025] (m1) The acrylic ester which has aliphatic series hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate, and methacrylic ester

(m2) Alkyl acrylate, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, butyl acrylate, acrylic-acid amyl, acrylic-acid hexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid benzyl, acrylic-acid-2-chloro ethyl, and glycidyl acrylate.

(m3) Alkyl methacrylate, such as a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid amyl, methacrylic-acid hexyl, cyclohexyl methacrylate, methacrylic-acid benzyl, methacrylic-acid-2-chloro ethyl, and glycidyl methacrylate.

(m4) Acrylamide or methacrylamide, such as acrylamide, methacrylamide, N-methylol acrylamide, N-ethyl acrylamide, N-hexyl methacrylamide, N-cyclohexyl acrylamide, N-hydroxyethyl acrylamide, N-phenyl acrylamide, N-nitrophenyl acrylamide, and N-ethyl-N-phenyl acrylamide.

[0026] (m5) Vinyl ether, such as ethyl vinyl ether, 2-chloro ethyl vinyl ether, hydroxyethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, butyl vinyl ether, octyl vinyl ether, and phenyl vinyl ether

(m6) Vinyl ester, such as vinyl acetate, vinyl chloro acetate, vinyl butyrate, and benzoic-acid vinyl

(m7) Styrene, such as styrene, alpha methyl styrene, methyl styrene, and chloro methyl styrene

(m8) Vinyl ketones, such as a methyl vinyl ketone, an ethyl vinyl ketone, a propyl vinyl ketone, and a phenyl vinyl ketone

(m9) Olefins, such as ethylene, a propylene, an isobutylene, a butadiene, and an isoprene

(m10) N-vinyl pyrrolidone, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc.

(m11) Partial saturation imide, such as maleimide, N-acryloyl acrylamide, N-acetyl methacrylamide, N-propionyl methacrylamide, and N-(p-chloro benzoyl) methacrylamide.

(m12) Unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, and an itaconic acid.

[0027] In the case of the homopolymer of the polymerization nature monomer in which an alkali fusibility macromolecule has said phenolic hydroxyl group in the negative for printing used for this invention, the polymerization nature monomer which has a sulfonamide radical, or the polymerization nature monomer which has an activity imide radical, or a copolymer, 500 or more things have [mass average molecular weight] 2,000 or more and desirable number average molecular weight. Furthermore, preferably, mass average molecular weight is 5,000-300,000, number average molecular weight is 800-250,000, and degree of dispersion (mass average molecular weight / number average molecular weight) is the thing of 1.1-10. Moreover, when alkali fusibility giant molecules are resin, such as phenol formaldehyde resin and cresol aldehyde resin, mass average molecular weight is 500-20,000, and the thing of 200-10,000 has desirable number average molecular weight.

[0028] In the negative for printing used for this invention, the alkali fusibility giant molecule used for the upper layer has desirable novolak resin called the point of image formation nature and spreading solvent solubility to cresol formaldehyde resin. A lower layer alkali fusibility macromolecule has desirable resin which has the alkali fusibility high molecular compound which has the alkali fusibility high molecular compound or the activity imide radical of (3) which has the sulfonamide radical of (2) from a developer soluble and spreading solvent soluble viewpoint.

[0029] these alkali fusibility high molecular compound -- respectively -- one kind or two kinds or more -- combining -- you may use it -- inside of lower layer total solids, and 30 to 99 mass % -- desirable -- 40 to 95 mass % -- it is especially used with the addition of 50 - 90 mass % preferably. If lower layer endurance gets worse with the addition of an alkali fusibility macromolecule being under 30 mass % and 99 mass % is exceeded, it is not desirable by both sides of sensibility and endurance.

[0030] [Infrared absorption agent] Especially if the infrared absorption agent (it may be hereafter called an infrared absorption color) contained in the negative for printing used for this invention is a color which absorbs infrared light and generates heat, it is not restricted, and the various colors known as an infrared absorption color can be used for it.

[0031] As an infrared absorption color concerning this invention, the well-known thing indicated by a commercial color and commercial reference (for example, "color handbook" Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan edit, Showa 45 annual publications) can be used. Specifically, colors, such as azo dye, metallic complex azo dye, pyrazolone azo dye, anthraquinone dye, phthalocyanine dye, a carbonium color, a quinonimine dye, methine dye, and cyanine dye, are mentioned. In this invention, what absorbs infrared light or near-infrared light among these colors is desirable at especially the point of being suitable for use with the laser which emits light in infrared light or near-infrared light.

[0032] As a color which absorbs such infrared light or near-infrared light For example, JP,58-125246,A, JP,59-84356,A, JP,59-202829,A, Cyanine dye, JP,58-173696,A which are indicated by JP,60-78787,A etc., The methine dye indicated by JP,58-181690,A, JP,58-194595,A, etc., JP,58-112793,A, JP,58-224793,A, JP,59-48187,A, The naphthoquinone color indicated by JP,59-73996,A, JP,60-52940,A, JP,60-63744,A, etc., Cyanine dye the SUKUWARIRIUMU coloring matter indicated by JP,58-112792,A etc. and given in British JP,434,875,B etc. can be mentioned.

[0033] Moreover, a near-infrared absorption sensitizer given in U.S. Pat. No. 5,156,938 is also suitably used as a color. Moreover, the arylbenzo(thio)pyrylium salt by which the U.S. Pat. No. 3,881,924 publication was permuted, TORIMECHIN thia pyrylium salt given in JP,57-142645,A (U.S. Pat. No. 4,327,169), JP,58-181051,A, 58-220143, 59-41363, 59-84248, 59-84249, 59-146063, The pyrylium system compound indicated by 59-146061, cyanine dye given in JP,59-216146,A, Pentamethine thio pyrylium salt etc. and JP,5-13514,B given in U.S. Pat. No. 4,283,475, As a commercial item, Epolight III-178 by the EPO phosphorus company, Epolight III-130, and Epolight III-125 grade are especially desirable, and the pyrylium compound currently indicated by the 5-19702 official report is used. moreover, the near-infrared absorption color which is indicated by the formula (I) as another desirable example, and is indicated by the U.S. Pat. No. 4,756,993 detail in the letter as (II) can be especially mentioned as a color.

[0034] the negative for printing used for this invention – setting – an infrared absorption agent – total solids – receiving – 0.01 to 50 mass % – desirable – 0.1 to 50 mass % – especially, 0.1 - 30 mass % can come out comparatively preferably, and it can add. If there is an inclination for sensibility to become it low that the addition of a color is under 0.01 mass % and 50 mass % is exceeded, the homogeneity of each class will be lost, and there is an inclination for the endurance of each class to worsen.

[0035] This image recording layer can be made to contain various inhibitor in order to raise the inhibition (soluble inhibition) of the negative for printing used for [soluble inhibition compound] this invention. Although not limited especially as this inhibitor, quarternary ammonium salt, a polyethylene-glycol system compound, etc. are mentioned.

[0036] Especially as quarternary ammonium salt, although not limited, tetra-alkyl-ammonium-salt, trialkyl aryl ammonium salt, dialkyl diaryl ammonium salt, alkyl thoria reel ammonium salt, tetra-aryl ammonium salt, annular ammonium salt, and 2 annular ammonium salt is mentioned. Specifically Tetrabutylammonium bromide, tetra-pentyl ammonium bromide, Tetra-hexyl ammonium bromide, tetra-octyl ammonium bromide, Tetra-lauryl ammonium bromide, tetra-phenyl ammonium bromide, Tetra-naphthyl ammonium bromide, tetrabutyl ammonium chloride, Tetrabutylammonium iodide, tetra-stearyl ammonium bromide, Lauryl trimethylammonium bromide, stearyl trimethylammonium bromide, Behenyl trimethylammonium bromide, lauryl triethyl ammonium bromide, Phenyltrimethylammonium bromide, 3-trifluoromethyl phenyltrimethylammonium bromide, Benzyl trimethylammonium bromide, dibenzyl dimethylammonium bromide, Distearyl dimethylbenzylammonium bromide, tris TEARIRU methylammonium bromide, benzyl triethyl ammonium bromide, hydroxyphenyl trimethylammonium bromide, N-methyl pyridinium bromide, etc. are mentioned.

[0037] As for the addition of quarternary ammonium salt, it is more desirable that it is 1 - 30% preferably that it is 0.1 - 50% in solid content to the amount of total solids of an image formation layer. At 0.1% or less, the soluble inhibition effectiveness decreases and it is not desirable. Moreover, when it adds 50% or more, it may have a bad influence on the film production nature of a binder.

[0038] Especially as a polyethylene-glycol compound, although not limited, the thing of the following structure is mentioned.

[0039] $R1-\{-O-(R3-O-)m-R2\}_n$ [0040] (The alkyl group in which R1 may have polyhydric-alcohol residue or polyhydric-phenol residue, and R2 may have a hydrogen atom and the substituent of C 1-25, an alkenyl radical, an alkynyl group, an alkylol radical, an aryl group or an ARI roil radical, and R3 show the alkylene residue which may have a substituent.) On an average, m is ten or more and n is or more 1 four or less integer.

[0041] As an example of the polyethylene-glycol compound of the above-mentioned structure Polyethylene glycols, polypropylene glycols, and polyethylene glycol alkyl ethers Polypropylene-glycol alkyl ether, polyethylene-glycol aryl ether, Polypropylene-glycol aryl ether, polyethylene-glycol alkyl aryl ether, Polypropylene-glycol alkyl aryl ether, polyethylene-glycol glycerol ester, Polypropylene-glycol glycerol ester and polyethylene sorbitol ester Polypropylene-glycol sorbitol ester and polyethylene glycol fatty acid ester Polypropylene-glycol fatty acid ester and polyethylene-glycol-ized ethylenediamine Polypropylene-glycol-ized ethylenediamine, polyethylene-glycol-ized diethylenetriamines, and polypropylene-glycol-ized diethylenetriamines are mentioned.

[0042] If these examples are shown A polyethylene glycol 1000, a polyethylene glycol 2000, a polyethylene glycol 4000, a polyethylene glycol 10000, a polyethylene glycol 20000, a polyethylene glycol 5000, a polyethylene glycol 100000, A polyethylene glycol 200000, a polyethylene glycol 500000, a polypropylene glycol 1500, a polypropylene glycol 3000, a polypropylene glycol 4000, polyethylene-glycol methyl ether, Polyethylene-glycol ethyl ether, polyethylene-glycol phenyl ether, Polyethylene-glycol wood ether, polyethylene-glycol diethylether, Polyethylene-glycol diphenyl ether, the polyethylene-glycol lauryl ether, Polyethylene-glycol dilauryl ether, the polyethylene-glycol nonyl ether, The polyethylene-glycol cetyl ether, polyethylene-glycol stearyl ether, The polyethylene-glycol distearyl ether, polyethylene-glycol behenyl ether, The polyethylene-glycol dibehenyl ether, polypropylene-glycol methyl ether, Polypropylene-glycol ethyl ether, polypropylene-glycol phenyl ether, Polypropylene-glycol wood ether, polypropylene-glycol diethylether, Polypropylene-glycol

diphenyl ether, the polypropylene-glycol lauryl ether, Polypropylene-glycol dilauryl ether, the polypropylene-glycol nonyl ether, Polyethylene-glycol acetyl ester, polyethylene-glycol diacetyl ester, A polyethylene-glycol benzoate, polyethylene-glycol lauryl ester, Polyethylene-glycol dilauryl ester, polyethylene-glycol nonylic acid ester, Polyethylene-glycol cetylic acid ester, polyethylene-glycol stearoyl ester, Polyethylene-glycol JISUTE aroyl ester, polyethylene-glycol behenic acid ester, Polyethylene-glycol JIBEHEN acid ester, polypropylene-glycol acetyl ester, Polypropylene-glycol diacetyl ester, a polypropylene-glycol benzoate, A polypropylene GURIKORUJI benzoate, polypropylene-glycol lauryl acid ester, Polypropylene-glycol dilauryl acid ester, polypropylene-glycol nonylic acid ester, The polyethylene-glycol glycerol ether, the polypropylene-glycol glycerol ether, The polyethylene-glycol sorbitol ether, the polypropylene-glycol sorbitol ether, Polyethylene-glycol-ized ethylenediamine, polypropylene-glycol-ized ethylenediamine, Polyethylene-glycol-ized diethylenetriamine, polypropylene-glycol-ized diethylenetriamine, and a polyethylene-glycol-ized pentamethylene hexamine are mentioned.

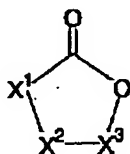
[0043] As for the addition of a polyethylene-glycol system compound, it is desirable that it is 0.1 - 50% in solid content to the amount of total solids of an image formation layer, and it is more desirable that it is 1 - 30%. At 0.1% or less, the soluble inhibition effectiveness is not desirable few. Moreover, when it adds 50% or more, the polyethylene-glycol compound which cannot interact with a binder may promote osmosis of a developer, and it may have a bad influence to image formation nature.

[0044] Moreover, although the fall of sensibility arises when the above-mentioned inhibition (soluble inhibition) improvement is enforced, it is effective to carry out the additive of the lactone compound in this case. It is thought that a developer and a lactone compound react, a carboxylic-acid compound is newly generated, it contributes to the dissolution of the exposure section, and sensibility of this lactone compound improves when a developer permeates the exposure section. Especially as a lactone compound, although not limited, the compound expressed with the following general formula (L-I) and a general formula (L-II) is mentioned.

[0045]

[Formula 1]

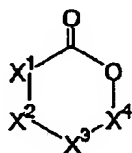
一般式 (L-I)



[0046]

[Formula 2]

一般式 (L-II)



[0047] In a general formula (L-I) and a general formula (L-II) X1, X2, X3, and X4 It is the configuration atom or atomic group of a ring, and it may be the same, or you may differ, and may have a substituent independently, respectively. And at least one of X1, X2, and the X3 in a general formula (L-I) and at least one of the X1, X2, X3, and X4 in a general formula (L-II) have the substituent permuted with electron withdrawing substituent or an electronic suction nature machine. The configuration atom or atomic group of the ring expressed with X1, X2, X3, and X4 is an atomic group containing the nonmetal atom or this nonmetal atom which has two single bond for forming a ring. A desirable nonmetal atom or a desirable nonmetal group is the atom chosen from a methylene group, a sulfinyl group, a carbonyl

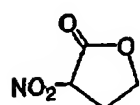
group, a thiocarbonyl group, a sulfonyl group, a sulfur atom, an oxygen atom, and a selenium atom, or a group, and is a group chosen from a methylene group, a carbonyl group, and a sulfonyl group more preferably.

[0048] At least one of X1, X2, and the X3 in a general formula (L-I) or at least one of the X1, X2, X3, and X4 in a general formula (L-II) have an electronic suction nature machine. In this specification, electron withdrawing substituent points out the radical on which Hammett's substituent constant σ takes forward **. It is related with Hammett's substituent constant and is Journal of. It can refer to Medicinal Chemistry, 1973, Vol.16, No.11, and 1207-1216 grade. Hammett's substituent constant σ as an electronic suction nature machine which takes forward ** for example, a halogen atom (a fluorine atom (σ value: 0.06) and a chlorine atom (σ value: 0.23) --) A bromine atom (σ value: 0.23), an iodine atom (σ value: 0.18), a TORIHARO alkyl group (tribromomethyl (σ value: 0.29) and TORIKURORO methyl (σ value: 0.33) --) Trifluoromethyl (σ value: 0.54), a cyano group (σ value: 0.66), A nitro group (σ value: 0.78), aliphatic series and aryl, or a heterocycle sulfonyl group (For example, a methane sulfonyl (σ value: 0.72)), aliphatic series and aryl, or a heterocycle acyl group For example, (acetyl (σ value: 0.50), benzoyl (σ value: 0.43)), An alkynyl group (for example, C[≡]CH (σ value: 0.23)), aliphatic series and aryl, or a heterocycle oxy-carbonyl group For example, (methoxycarbonyl (σ value: 0.45) and phenoxy carbonyl (σ value: 0.44)), a carbamoyl group (σ value: 0.36), a sulfamoyl group (σ value: 0.57), a sulfoxide radical, a heterocycle radical, an oxo-radical, a phosphoryl group, etc. are mentioned.

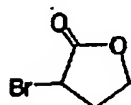
[0049] A desirable electronic suction nature machine An amide group, azo, a nitro group, the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-5, A nitrile group, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 1-5, the acyl group of carbon numbers 1-5, The alkyl sulfonyl group of carbon numbers 1-9, the aryl sulfonyl group of carbon numbers 6-9, The alkyl sulfinyl group of carbon numbers 1-9, the aryl sulfinyl group of carbon numbers 6-9, It is the radical chosen from the aryl carbonyl group of carbon numbers 6-9, a thiocarbonyl group, the fluorine-containing alkyl group of carbon numbers 1-9, the fluorine-containing aryl group of carbon numbers 6-9, the fluorine-containing allyl group of carbon numbers 3-9, an oxo-radical, and a halogen. It is the radical chosen from a nitro group, the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-5, a nitrile group, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 1-5, the acyl group of carbon numbers 1-5, the aryl sulfonyl group of carbon numbers 6-9, the aryl carbonyl group of carbon numbers 6-9, an oxo-radical, and a halogen more preferably. the following -- a general formula (L-I) -- reaching - - although the example of a compound expressed with a general formula (L-II) is shown, this invention is not limited to these compounds.

[0050]

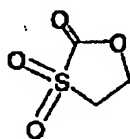
[Formula 3]



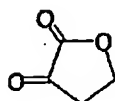
(LI-1)



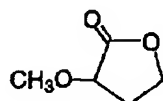
(LI-2)



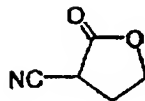
(LI-3)



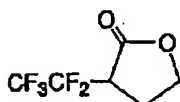
(LI-4)



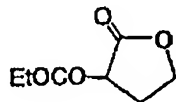
(LI-5)



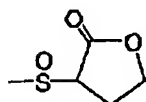
(LI-6)



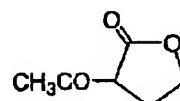
(LI-7)



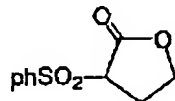
(LI-8)



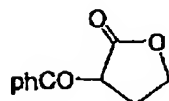
(LI-9)



(LI-10)



(LI-11)



(LI-12)

[0051]

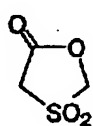
[Formula 4]



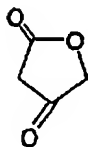
(LI-13)



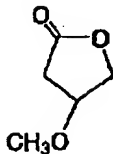
(LI-14)



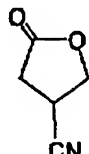
(LI-15)



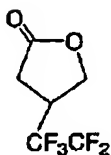
(LI-16)



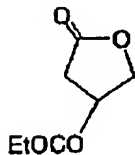
(LI-17)



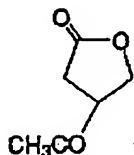
(LI-18)



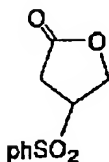
(LI-19)



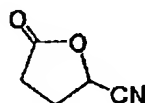
(LI-20)



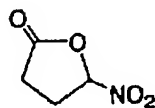
(LI-21)



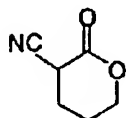
(LI-22)



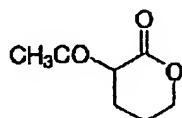
(LI-23)



(LI-24)



(L II-1)



(L II-2)

[0052] The addition of the compound expressed with a general formula (L-I) and a general formula (L-II) is more desirable 1 - 30% of preferably 0.1 to 50% to the amount of total solids of a positive type image recording layer at solid content. At 0.1% or less, there is little effectiveness, and when it adds 50% or more, image formation nature is inferior. In addition, in order that this compound may react with a developer, to contact a developer alternatively is desired. This lactone compound may be used together, using any one sort. Moreover, a sum total addition is within the limits, and may use [above-mentioned] together the compound of two or more kinds of general formulas (L-I), or the compound of two or more kinds of general formulas (L-II) by the ratio of arbitration.

[0053] Moreover, in the negative for printing used for this invention, it is pyrolysis nature and it is still more desirable to contain the matter to which the solubility of alkali fusibility resin is substantially reduced in the condition of not pyrolyzing from the point of expanding the difference of the exposure section unexposed section further. Especially as this "matter to which it is pyrolysis nature and the solubility of alkali fusibility resin is substantially reduced in the condition of not pyrolyzing", although not limited, various onium salts and quinone diazide compounds are mentioned. It is especially desirable that it is an onium salt from the point of pyrolysis nature.

[0054] As an onium salt, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium

salt, a seleno NIUMU salt, arsonium salt, etc. can be mentioned. As an onium salt used in this invention, as a suitable thing For example S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, and 387 (1974), T.S.Bal et al, Polymer, 21, and 423 (1980), Diazonium salt given in JP,5-158230,A, U.S. Pat. No. 4,069,055, said -- 4,069,056 A number and ** Re No. 27,992 and ammonium salt given in the specification of Japanese Patent Application No. No. 140140 [three to] -- D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478Tokyo, and Oct (1988), U.S. Pat. No. 4,069,055 - - said -- 4,069,056 phosphonium salt given in a number -- J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), Chem.& Eng.News, Nov.28, and p31 (1988), Europe patent 104,143rd A number, U.S. Pat. No. 339,049, 410,201, Iodonium salt given in JP,2-150848,A and JP,2-296514,A, J.V.Crivello et al, Polymer J.17, and 73 (1985), J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, and 3055 (1978), W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, and 1789 (1984), J. V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, and 279 (1985), J.V.Crivello et al, Macromolecules, and 14 (5) 1141 (1981), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, and 2877 (1979), Europe patent 370,693rd Number, said -- 3,902,114 a number -- said -- 233,567 a number -- said -- 297,443 a number -- said -- 297,442 a number and U.S. Pat. No. 4,933,377 -- said -- 161,811 a number -- said -- 410,201 a number -- said -- 339,049 a number -- said -- 4,760,013 a number -- said -- 4,734,444 a number -- said -- 2,833,827 a number -- the German country patent No. 2,904,626 -- said -- 3,604,580 a number -- said -- 3,604,581 sulfonium salt given in a number -- J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, and 1047 (1979) The seleno NIUMU salt of a publication, The arsonium salt of a publication etc. is mentioned to C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478Tokyo, and Oct (1988). In the negative for printing used for this invention, especially diazonium salt is desirable.

Moreover, as suitable diazonium salt, a thing given in JP,5-158230,A is mentioned especially. [0055] As a counter ion of an onium salt, 4 boric-acid fluoride, a 6 phosphorus-fluoride acid, A triisopropyl naphthalene sulfonic acid, 5-nitro-o-toluenesulfonic acid, 5-sulfosalicylic acid, 2, 5-dimethylbenzene sulfonic acid, 2 and 4, 6-trimethyl benzenesulfonic acid, 2-nitrobenzene sulfonic acid, 3-chlorobenzene sulfonic acid, 3-bromobenzene sulfonic acid, 2-fluoro capryl lactam naphthalene sulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, a 1-naphthol-5-sulfonic acid, 2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoyl-benzenesulfonic acid, Para toluenesulfonic acid, etc. can be mentioned. The alkyl aromatic series sulfonic acid like a 6 phosphorus-fluoride acid, a triisopropyl naphthalene sulfonic acid, or 2 and 5-dimethylbenzene sulfonic acid is suitable also especially in these. the addition of the above-mentioned matter -- desirable -- 0.1 to 50 mass % -- further -- desirable -- 0.1 to 30 mass % -- it is 0.3 to 30 mass % especially preferably.

[0056] o-quinone diazide compound can be mentioned as suitable quinone diazide. o-quinone diazide compound used for this invention is a compound which has at least one o-quinone diazide radical, it increases alkali fusibility by the pyrolysis and the compound of various structures can be used for it. That is, o-quinone diazide helps lower layer solubility according to the effectiveness of losing the dissolution control ability of alkali fusibility resin by the pyrolysis, and o-quinone diazide itself changing [both] to the matter of alkali fusibility. as o-quinone diazide compound used for this invention -- for example, J. Koser work "light-sensitive systems" (John Wiley & Sons, Inc.) -- although the compound of a publication can be used [page / 339-352nd], various aromatic series polyhydroxy compounds or the aromatic series amino compound, the sulfonate of o-quinone diazide made to react, or a sulfonic-acid amide is especially suitable. moreover, the ester of benzoquinone (1 2)-diazido sulfonic-acid chloride or naphthoquinone-(1 2)-diazido-5-sulfonic-acid chloride, and pyrogallol-acetone resin which are indicated by JP,43-28403,B and U.S. Pat. No. 3,046,120 -- and -- said -- the 3,188,210th The ester of the benzoquinone-(1 2)-diazido sulfonic-acid chloride or naphthoquinone-(1 2)-diazido-5-sulfonic-acid chloride, and phenol-formaldehyde resin which are indicated by the number is also used suitably.

[0057] Furthermore, it is a naphthoquinone. -(1 2)- Ester with diazido-4-sulfonic-acid chloride, phenol formaldehyde resin, or cresol formaldehyde resin, naphthoquinone -(1 2)- The ester of diazido-4-sulfonic-acid chloride and pyrogallol-acetone resin is used suitably similarly. As other useful o-quinone diazide compounds, it is reported to much patents and known. For example, JP,47-5303,A, JP,48-

63802,A, JP,48-63803,A, JP,48-96575,A, JP,49-38701,A, JP,48-13354,A, JP,41-11222,B, JP,45-9610,B, JP,49-17481,B, U.S. Pat. No. 2,797,213, 3,454,400, 3,544,323, 3,573,917, 3,674,495, 3,785,825, What is indicated in each specification, such as the British patent No. 1,227,602, 1,251,345, 1,267,005, 1,329,888, 1,330,932, and the German patent No. 854,890, can be mentioned. the addition of o-quinone diazide compound used by this invention -- desirable -- lower layer total solids -- receiving -- one to 50 mass % -- further -- desirable -- five to 30 mass % -- it is the range of 10 - 30 mass % especially preferably. Although these compounds are single and it can be used, you may use it as several sorts of mixture. If the addition of o-quinone diazide compound is under 1 mass %, the recordability of an image will get worse, and if 50 mass % is exceeded, the endurance of the image section will deteriorate or sensibility will fall.

[0058] In addition, the viewpoint of resolvability to the pyrolysis nature matter has a more desirable onium salt. By using the high onium salt of this pyrolysis nature, disassembly of this pyrolysis nature matter of the exposure section is promoted more, and it is thought that the discrimination of the exposure section unexposed section is raised. However, it is pyrolysis nature and, as for the matter to which the solubility of alkali fusibility resin is substantially reduced in the condition of not pyrolyzing, it is desirable to pass and to add to a lower layer from the point of the Tokiyasu quality and white-light safety. Furthermore, since elution of this pyrolysis nature matter is not carried out in the upper layer, it is especially desirable to use the solvent which controls the solubility of the lower layer component which are the requirements for this invention. Especially as an onium salt, diazonium salt is desirable.

[0059] Although the image recording layer which contains the above-mentioned component as an indispensable component is prepared in the negative for printing used for this invention on a base material, these image recording layer may be a multistory configuration more than two-layer at least (the two-layer case which consists of a top layer and a bottom layer is explained for convenience below.). In addition, in order to distinguish from an image recording layer and said lower layer prepared between base materials, it is called a top layer and a bottom layer. In that case, although the alkali fusibility resin which constitutes a top layer and a bottom layer can apply the alkali fusibility resin explained above, as for a top layer, it is desirable [resin] that the solubility over alkali is lower than a bottom layer.

Moreover, the infrared absorption agent which may be a different infrared absorption agent in each class, and becomes each class from two or more compounds may be used for an infrared absorption agent. the total solids of the layer added as it described above as an amount made to contain, also when using for which layer -- receiving -- 0.01 to 50 mass % -- desirable -- 0.1 to 50 mass % -- especially, 0.1 - 30 mass % can come out comparatively preferably, and it can add. When adding in two or more layers, it is desirable to add so that the sum total of an addition may become the above-mentioned range.

[0060] It may be the above-mentioned pyrolysis nature, and although it is effective to make a bottom layer contain as for the matter to which the solubility of alkali fusibility resin is substantially reduced in the condition of not pyrolyzing when an image recording layer is a multistory configuration since a part can be understood by the passage of time, it may be which layer or may be both layers. As an amount made to contain, it is as having described above. When adding in two or more layers, it is desirable to add so that the sum total of an addition may become the above-mentioned range. Moreover, as for the lactone compound, in a multistory configuration, it is effective to make a top layer contain, but it may be which layer or may be both layers.

[0061] [Other components] Unless the effectiveness of this invention besides the above-mentioned indispensable component is spoiled in forming said image recording layer, various additives can be added further if needed. Below, the example of an additive is given and explained.

[0062] for example, the thing for which the polymer which uses as a polymerization component 2 or the acrylate monomer which it has three pieces (meta) for the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 3-20 into a molecule which is indicated by JP,2000-187318,A in order to strengthen the drag force to epicritic (discrimination) strengthening with the image section and the non-image section or surface cracks is used together -- it is desirable. Although whichever of a top layer and a bottom layer may make such a compound contain in a multistory case, it is more effective to make a top layer contain. As an addition, 0.1 - 10 mass % has the desirable rate of occupying in a layer ingredient, and it is 0.5 to 5 mass % more

preferably.

[0063] In the negative for printing used for this invention, the compound to which a surface coefficient of static friction is reduced can also be added in order to give the resistance over a crack. Specifically, the ester of a long-chain alkyl carboxylic acid which is used for US No. 6117913 official report etc. can be mentioned. Although whichever of a bottom layer and a top layer may make such a compound contain in a multistory configuration, it is more effective to make a top layer contain. the rate of occupying one desirable as an addition in the ingredient which forms a layer -- 0.1 to 10 mass % -- it is 0.5 to 5 mass % more preferably.

[0064] Moreover, the compound which has the acidic group of low molecular weight if needed may also be included. As an acidic group, a sulfonic acid, a carboxylic acid, and a phosphoric-acid radical can be mentioned. The compound which has a sulfonic group especially is desirable. Specifically, aromatic series sulfonic acids and aliphatic series sulfonic acids, such as p-toluenesulfonic acid and a naphthalene sulfonic acid, can be mentioned. Whichever of a bottom layer and a top layer may make such a compound contain in a multistory case. the rate of occupying one desirable as an addition in the ingredient which forms a layer -- 0.05 to 5 mass % -- it is 0.1 to 3 mass % more preferably. If [than 5%] more, the solubility over the developer of each class increases and it is not desirable.

[0065] Moreover, in this invention, the high compound of interaction nature may also be included in order to raise discrimination. It is desirable for a disulfon compound or a sulfone compound as shown in JP,11-119418,A to be suitably used as a dissolution inhibitor, and to use a 4 and 4'-bis-hydroxyphenyl sulfone as an example. Whichever of a bottom layer and a top layer may make such a compound contain in a multistory case. the rate of occupying one desirable as an addition in the ingredient which constitutes a layer, respectively -- 0.05 to 20 mass % -- it is 0.5 to 10 mass % more preferably.

[0066] Furthermore, cyclic anhydrides, phenols, and organic acids can also be used together in order to raise sensibility. Phthalic anhydride [which is indicated by the U.S. Pat. No. 4,115,128 specification as a cyclic anhydride], tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, 3, and 6- and oxy--delta4-tetrahydro phthalic anhydride, tetra-KURORU phthalic anhydride, a maleic anhydride, the Krol maleic anhydride, alpha-phenyl maleic anhydride, a succinic anhydride, pyromellitic dianhydride, etc. can be used. phenols -- ***** -- bisphenol A -- p - a nitrophenol -- p - ethoxy -- a phenol -- two -- four -- four -- ' - trihydroxy -- a benzophenone -- two -- three -- four - trihydroxy -- a benzophenone -- four - hydroxy one -- a benzophenone -- four -- four -- ' -- four -- " - trihydroxy -- a triphenylmethane color -- four -- four -- ' -- three -- " -- four -- " - tetra--- hydroxy one - 3, 5, 3', a 5'-tetramethyl triphenylmethane color, etc. are mentioned. Furthermore, are indicated by JP,60-88942,A, JP,2-96755,A, etc. as organic acids. There are sulfonic acids, sulfinic acids, alkyl sulfuric acid, phosphonic acid, phosphoric ester, and carboxylic acids. Specifically P-toluenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, p-toluene sulfinic acid, Ethyl sulfuric acid, phenylphosphonic acid, phenyl phosphinic acid, phosphoric-acid phenyl, Phosphoric-acid diphenyl, a benzoic acid, isophthalic acid, an adipic acid, para toluylic acid, 3, 4-dimethoxy benzoic acid, a phthalic acid, a terephthalic acid, the 4-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, an erucic acid, a lauric acid, an n undecane acid, an ascorbic acid, etc. are mentioned. the rate of occupying in the ingredient which constitutes the layer of the above-mentioned cyclic anhydride, phenols, and organic acids -- 0.05 - 20 mass % -- desirable -- more -- desirable -- 0.1 to 15 mass % -- it is 0.1 to 10 mass % especially preferably.

[0067] Moreover, in the coating liquid for image recording layers, since the stability of the processing to development conditions is extended, a siloxane system compound which is indicated by an amphoteric surface active agent and EP950517 official report which are indicated by a nonionic surface active agent which is indicated by JP,62-251740,A and JP,3-208514,A, JP,59-121044,A, and JP,4-13149,A, and the monomer copolymer of fluorine content which is indicated by JP,11-288093,A can be added. In a multistory configuration of an image recording layer, these can be used at either or both.

[0068] As an example of a nonionic surface active agent, sorbitan tristearate, sorbitan monopalmitate, a sorbitan trio rate, a stearin acid monoglyceride, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, etc. are mentioned. As an example of an amphoteric surface active agent, alkyl di(aminoethyl)glycine, an alkylpolyamino ethylglycine hydrochloride, 2-alkyl-N-carboxy ethyl-N-hydroxyethyl imidazolinium

betaine, N-tetradecyl-N and N-betaine mold (for example, a trade name "Amogen K": product made from the first Industry), etc. are mentioned.

[0069] as a siloxane system compound -- the block copolymer of dimethylsiloxane and polyalkylene oxide -- desirable -- as an example -- DBE[by Chisso / Corp. / Corp.]- 224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534, and Tego made from German Tego The polyalkylene oxide denaturation silicone of Glide100 grade can be mentioned. The rate of occupying in the coating liquid ingredient of the above-mentioned nonionic surface active agent and an amphoteric surface active agent has desirable 0.05 - 15 mass %, and it is 0.1 to 5 mass % more preferably.

[0070] Furthermore, into an image recording layer, the color and pigment as the baked appearance electuarium and the image coloring agent for obtaining a visible image immediately after heating by exposure can be added. The combination of the compound (photo-oxide emission agent) which emits an acid with heating by exposure as baked appearance electuarium, and the organic dye which can form a salt can be mentioned as a representative. The combination of the trihalomethyl compound specifically indicated by each official report of the combination of o-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid halo GENIDO indicated by each official report of JP,50-36209,A and 53-8128 and salt plasticity organic dye, JP,53-36223,A and 54-74728, 60-3626, 61-143748, 61-151644, and 63-58440 and salt plasticity organic dye can be mentioned. as this trihalomethyl compound, there are an oxazole system compound and triazine compound, and it passes through both, excels in the Tokiyasu quality, and clear -- appearance is burned and carried out and an image is given.

[0071] As a coloring agent of an image, other colors can be used in addition to the above-mentioned salt plasticity organic dye. An oil color and basic dye can be mentioned as a suitable color including salt plasticity organic dye. Specifically, oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, the oil green BG, oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above product made from ORIENT Chemical industry), Victoria pure blue, a crystal violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), ethyl violet, rhodamine B (CI145170B), Malachite Green (CI42000), a methylene blue (CI52015), etc. can be mentioned. Moreover, especially the color indicated by JP,62-293247,A is desirable. these colors -- the charge total solids of a printing plate -- receiving -- 0.01 to 10 mass % -- 0.1 - 3 mass % can come out comparatively preferably, and it can add in the charge of a printing plate. In a multistory configuration of a positive type image recording layer, these can be used at either or both.

[0072] Furthermore, a plasticizer is added in order to give the flexibility of a paint film etc. if needed into the charge of a printing plate of this invention. For example, oligomer, a polymer, etc. of butyl phthalyl, a polyethylene glycol, tributyl citrate, a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, phthalic-acid dihexyl, a dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, tributyl phosphate, trioctyl phosphate, tetrahydrofurfuryl oleate, an acrylic acid, or a methacrylic acid are used.

[0073] Moreover, in a lower layer, generally, in order to set up lower layer solubility more highly than the upper layer, the component which has a dissolution promotion function contains. As a component which has this dissolution promotion function, it has an acid radical and a compound with little hydrophobic substituent is mentioned. For example, although there are bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol Z, a benzoic acid, an alkylation benzoic acid, toluenesulfonic acid, hydroquinone, pyrogallol, etc., the cyclic anhydrides mentioned above, phenols, and organic acids are mentioned to others.

[0074] The negative for printing which this invention makes the purpose can melt separately each above-mentioned component which constitutes an image recording layer and a lower layer to a solvent, respectively, can prepare separately the coating liquid for image recording layers, and the coating liquid for lower layers, respectively, and can form them first on a suitable base material the coating liquid for lower layers, and by subsequently carrying out sequential spreading in the sequence of the coating liquid for image recording layers. The presentation of each solvent of the coating liquid for image recording layers and the coating liquid for lower layers can be suitably chosen according to each constituent, and also when an image recording layer is a multistory configuration, each solvent presentation of each coating liquid of a top layer and a bottom layer can be suitably designed to a respectively desirable presentation.

[0075] In this invention, it is important to use the solvent which does not dissolve as a solvent lower

layer components, such as a component which has a dissolution promotion function, more than 20 mass % in preparation of the above-mentioned coating liquid for image recording layers, the solvent which does not dissolve more than 13 mass % is used preferably, and the solvent which does not dissolve more than 10 mass % is used still more preferably. If the solvent which does not dissolve more than 13 mass % is used, the development-proof nature of a sensitization layer will improve further, and if the solvent which does not dissolve more than 10 mass % is used, manufacture stability will also improve further. The purpose of this invention described above by using this solvent can be attained. Here, if a lower layer component is not dissolved more than 20 mass %, even if the solvent touches the lower layer front face, it means that elution mass % of a lower layer component is under 20 mass %.

[0076] Although the actuation which surplus coating liquid flows back to a coating liquid tank, and is again sent by the spreading head of a bar coating machine is repeated when this applies for example, the coating liquid for image recording layers by the bar coating machine, it means that the balanced content concentration of the lower layer component in the coating liquid for image recording layers such even case is under 20 mass %. The problem about a dissolution limit of the lower layer component of the solvent used for the above-mentioned coating liquid for image recording layers is a relative problem with the solubility of a lower layer component, selection of a presentation of a solvent can attain a dissolution limit of the lower layer component of this solvent, and also soluble control of a lower layer component can attain it.

[0077] As a solvent of the coating liquid for image recording layers used by this invention Ethylene dichloride, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, a methanol, Ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxy ethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, Although ethyl lactate, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, gamma-butyrolactone, toluene, etc. can be mentioned, it is not limited to this. these solvents are independent -- or it is mixed and used. Moreover, in use, according to a lower layer presentation, a setup of desirable combination, a mixing ratio, the amount of solvents, etc. is performed out of the above-mentioned solvent so that the lower layer amount of dissolutions may become below 20 mass %, and it may become below 13 mass % preferably. Although based also on a lower layer presentation, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, propanol, 1-methoxy-2-propanol, etc. are usually used preferably.

[0078] In this invention, although it is adjoined and an image recording layer is applied as mentioned above after applying a lower layer, there are also the following problems besides the problem of the elution to the coating liquid for image recording layers, such as a component which has the dissolution promotion function of the above-mentioned lower layer component, in that case. That is, if the solvent in which a lower layer alkali fusibility macromolecule may be dissolved as a solvent of the coating liquid for image recording layers is used, it becomes impossible to disregard mixing by the layer interface of an image recording layer and a lower layer, and when extreme, it may not become multistory but may become a monolayer. Thus, when mixing arises in the interface of two adjoining layers, or it dissolves mutually and the behavior like a homogeneity layer is shown, there is a possibility that the effectiveness by having two-layer [of the negative for printing made into the purpose by this invention] may be spoiled, and it is not desirable. For this reason, as for the solvent used for applying an image recording layer, it is desirable that it is a poor solvent to the alkali fusibility macromolecule contained in a lower layer. Moreover, in this invention, although the concentration of each constituent (total solids containing an additive) of the coating liquid of each class, such as a top layer in case the above-mentioned lower layer, the upper image recording layer, and an image recording layer are multistory configurations, and a bottom layer, can be set up suitably if needed, generally 1 - 50 mass % is desirable [concentration].

[0079] Moreover, although the coverage (solid content) of a top layer and a bottom layer changes with applications when an image recording layer is a multistory configuration, a top layer is 0.05 - 1.0 g/m², and, as for a bottom layer, it is desirable that it is 0.3 - 3.0 g/m². When top layers are less than two 0.05 g/m, image formation nature falls, and if 1.0 g/m² is exceeded, possibility that sensibility falls will come out. Moreover, a coat property falls that it is desirable that it is 0.5 - 3.0 g/m² in the aforementioned

two-layer sum total, and coverage is less than two 0.5 g/m², and when 3.0 g/m² is exceeded, it is in the inclination for sensibility to fall. Although apparent sensibility becomes size as coverage decreases, the coat property of a top layer and a bottom layer falls.

[0080] As an approach of applying a lower layer and an image recording layer on a base material, although various approaches can be used, bar coating-machine spreading, rotation spreading, a spray coating cloth, curtain spreading, DIP spreading, the Ayr knife spreading, blade spreading, roll coating, hopper spreading, etc. can be mentioned, for example. Especially, bar coating-machine spreading, DIP spreading, and hopper spreading are used preferably. In this invention, the surfactant for improving spreading nature, for example, a fluorochemical surfactant which is indicated by JP,62-170950,A, can be added in a positive type image recording layer. A desirable addition is 0.05 to 0.5 mass % preferably to 0.01 to 1 in total solids mass [of the layer to add] %, and a pan.

[0081] After the lower layer was applied on the base material, and after the image recording layer was applied on it, or after a lower layer and an image recording layer are applied continuously, desiccation is performed, respectively. As the desiccation approach, it is carried out using a well-known general approach. For example, it flows through a heat carrier inside the radiation heating method dried with the convection-current heating approach which sprays hot blast on the base material with which spreading was performed, and is dried, and the radiant heat from the hot plate which the base material of a publication arranged in JP,60-149871,A up and down, and a roller given in JP,60-21334,A or JP,60-62778,A, and the heat-transfer heating method which contacts a base material on this roller and dries it by heat conduction from a roller front face can be used.

[0082] the development nature of the negative for printing -- Seki -- if these desiccation conditions are severe, the electric conductivity of the developer in which image formation is possible will become high (development nature becoming low), and if the bottom is loose, it is in the inclination for the electric conductivity of the developer in which image formation is possible to become low (for development nature to become high). Selection of desired desiccation conditions is performed by adjustment of conditions, such as temperature of ventilation temperature, blast weight, the ventilation direction, and a contact heat carrier, and the quality of the material.

[0083] When preparing an image recording layer a lower layer and on it on a base material, once it lowers the temperature of a base material to predetermined temperature after lower layer desiccation, an image recording layer is applied. It became clear that the temperature of the base material in the case of spreading of an image recording layer has the large effect on the engine performance. Although above any are sufficient as a desiccation method in this invention, the thing of the coating liquid for image recording layers for which it plasters and temperature of the last base material (at namely, the that coating liquid touches a base material time) is made into 42 degrees C or more is desirable. By making base material temperature into an elevated temperature in this way, and beginning spreading, epicritic [of damage resistance, the image section, and the non-image section] is secured, consequently the development-proof nature of a sensitization layer improves, and the range of the electric conductivity of the developer in which image formation is possible becomes large. although the device in which such effectiveness is brought about has unknown base material temperature control -- said -- since the duration of desiccation of an image recording layer becomes long when the temperature of a base material is low as carried out -- a lower layer soluble component -- escaping -- being easy -- if desiccation conditions are strengthened, because the amount of escaping decreases and the fall of a lower layer dissolution rate can be prevented will be presumed.

[0084] It flows through a refrigerant object inside the approach of spraying cold blast, and a roller, a base material is contacted on this roller, and the approach of passing low-temperature environments cooled by heat conduction from a roller front face, such as an approach and water, the approach of making inject the liquid of a low-boiling point and cooling with heat of vaporization, etc. are mentioned to the approach of reducing the temperature of a base material. Especially, the method of spraying cold blast is desirable. As for the temperature of cold blast, it is desirable to consider as 50 degrees C or less. It is 30 degrees C or less more preferably, and it is desirable especially to consider as 10 degrees C or less.

[0085] One mode of the manufacture approach of the negative for printing of this invention which adopts 42 degrees C or more as drawing 1 as base material temperature in the case of painting of an image recording layer is shown. It consists of lower layer spreading and a dryer part 1, and image recording layer spreading and a dryer part 2 in the mode of drawing 1. In drawing 1, a base material P is sent to the coater 12 of the lower layer painting section 1 by roller conveyance. In this embodiment, a coater 12 is a DIP spreading method, and applies a base material, and coating liquid 13 is applied with a roller 14. Spreading thickness is controlled by the bearer rate, coating liquid temperature, coating liquid solid concentration, and coating liquid viscosity.

[0086] In this mode, although the DIP spreading method is used, the approach of the arbitration which began and described the hopper coat method above can also be taken. The base material which finished lower layer coating attachment is conveyed by the lower layer dryer part 15. The dryer part of this mode consists of three chambers, the 1st section 16, the 2nd section 17, and the 3rd section 18, warm air intake b for desiccation and the warm air exhaust port a for desiccation are formed in each chamber, and the amount of pumping is controlled by the pumping adjustment formed near the warm air intake of each air intake duct. The flow rate of the inlet b of each chamber and an exhaust port a is adjusted so that there may be no inflow and discharge of inconvenient air from the nature entry of desiccation and outlet of a conveyance object, and it has enabled modification of the amount of dry air, and temperature independently. The base material which finished lower layer desiccation applied [lower layer] is conveyed to the cooling section 19 equipped with the cold blast entrainment opening d and the cold blast exhaust port c, and cooling is once given to predetermined temperature here. The temperature of the cooling style has desirable 50 degrees C or less. Furthermore, 30 degrees C or less and the most desirable temperature are 10 degrees C or less preferably. The temperature of the base material after cooling is 20 degrees C or less, is 15-17 degrees C preferably, and is a lower layer. It is controlled so that the supported base material serves as predetermined temperature and is sent to the following spreading process.

[0087] Subsequently, lower layer The supported base material is conveyed by the coater 22 of the image recording layer painting section 2, and an image recording layer is applied by the DIP coat in this embodiment also here. A base material is applied and coating liquid 23 is applied with a roller 24. Spreading thickness is controlled by the bearer rate, coating liquid temperature, coating liquid solid concentration, and coating liquid viscosity. In this mode, although an image recording layer also uses a DIP coat method, another spreading method may be used. The base material which finished coating attachment of an image recording layer is conveyed by the image recording layer dryer part 25. It consists of the 1st section 26, the 2nd section 27, and the 3rd section 28, dry air intake b and the dry air exhaust port a are formed in each section, and the dryer part of this mode has enabled modification of the amount of dry air, and temperature independently. The base material which finished lower layer desiccation applied [lower layer] is conveyed to the cooling section 29 equipped with cold blast entrainment opening d' and cold blast exhaust port c', cooling is given, and negative P' for lithography is done. The base material side temperature of the completed negative for printing which is sent out from spreading and a dryer is 40 degrees C or less, and is 22-35 degrees C preferably.

[0088] [Base material] as a base material of the negative for lithography which can be used for this invention The tabular object [equipped with required reinforcement and endurance] stable in dimension is mentioned. for example, paper and plastics (for example, polyethylene and polypropylene --) the paper which polystyrene etc. laminated, and a metal plate (for example, aluminum --) plastic film (for example, diacetyl cellulose --), such as zinc and copper A cellulose triacetate, cellulose propionate, a butanoic acid cellulose, a cellulose acetate butyrate, The paper in which the metal like the above, such as a cellulose nitrate, polyethylene terephthalate, polyethylene, polystyrene, polypropylene, a polycarbonate, and a polyvinyl acetal, was laminated or vapor-deposited, or plastic film is contained.

[0089] As a base material of the negative for lithography which can be used for this invention, polyester film or an aluminum plate is desirable, also in it, dimensional stability is good and especially a comparatively cheap aluminum plate has it. [desirable] A suitable aluminum plate may be an alloy plate which uses a pure aluminium plate and aluminum as a principal component, and contains the

different element of a minute amount, and the plastic film with which aluminum was laminated or vapor-deposited further is sufficient as it. There are silicon, iron, manganese, copper, magnesium, chromium, zinc, a bismuth, nickel, titanium, etc. in the different element contained in an aluminum alloy. the content of the different element in an alloy -- at most -- it is below 10 mass %. Although especially suitable aluminum is pure aluminum in this invention, since manufacture on a refinement technique is difficult for completely pure aluminum, a different element may be contained slightly. Thus, the presentation is not specified and the aluminum plate of the material of well-known official business can be conventionally used for the aluminum plate applied to this invention suitably. The thickness of the aluminum plate used by this invention is 0.2mm - 0.3mm especially preferably 0.15mm - 0.4mm preferably about 0.1mm - about 0.6mm.

[0090] It precedes carrying out surface roughening of the aluminum plate, and cleaning processing by the surfactant, the organic solvent, or the alkaline water solution in order for a request to remove surface rolling oil is performed. Although the surface roughening process of the front face of an aluminum plate is performed by various approaches, it is performed by the approach of carrying out surface roughening mechanically, for example, the approach of carrying out dissolution surface roughening of the front face electrochemically, and the approach of carrying out selective dissolution of the front face chemically. As the mechanical approach, well-known approaches, such as the ball grinding method, a brushing method, the blasting grinding method, and buffing, can be used. Moreover, there is the approach of performing according to an alternating current or a direct current in a hydrochloric acid or the nitric-acid electrolytic solution as an electrochemical surface roughening method. Moreover, the approach which combined both as indicated by JP,54-63902,A can also be used. Thus, anodizing is performed in order that the aluminum plate by which surface roughening was carried out may raise surface water retention and abrasion resistance by request, after alkali-etching-processing and neutralization processing if needed. As an electrolyte used for anodizing of an aluminum plate, use of the various electrolytes which form a porosity oxide film is possible, and, generally a sulfuric acid, a phosphoric acid, oxalic acid, chromic acids, or those mixed acids are used. The concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic class.

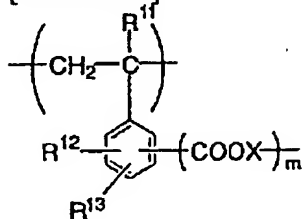
[0091] Since the processing conditions of anodic oxidation change variously with the electrolyte to be used, it cannot generally specify, but generally, if electrolytic concentration is 5-70 degrees C, current density 5 - 60 A/dm², electrical potential differences 1-100V, and the range for 10 seconds - electrolysis time amount 5 minutes, it is suitable for a 1 - 80 mass % solution and solution temperature. If there are few amounts of an anodic oxide film than 1.0 g/m², its print durability is inadequate, or the so-called "blemish dirt" with which a blemish becomes easy to stick to the non-image section of the lithography version with, and ink adheres to the part of a blemish at the time of printing becomes easy to produce them. After anodizing is performed, as for an aluminum front face, hydrophilization processing is performed as occasion demands. alkali-metal silicate (for example, sodium-silicate water solution) which is indicated by U.S. Pat. No. 2,714,066, 3,181,461, No. 3,280,734, and No. 3,902,734 as hydrophilization processing performed to the base material of the negative in connection with this invention -- there is law. or [that immersion processing of the base material is carried out in a sodium-silicate water solution in this approach] -- or electrolysis processing is carried out. The approach of processing by polyvinyl phosphonic acid which is indicated by the fluoride zirconic acid potassium currently otherwise indicated by JP,36-22063,B and U.S. Pat. No. 3,276,868, 4,153,461, and 4,689,272 etc. is used.

[0092] Although the negative for lithography which can be used for this invention prepares the lower layer and positive type image recording layer which were described above at least on a base material, it can prepare undercoat between a base material and a lower layer if needed. Various organic compounds are used as an undercoat component. For example, a carboxymethyl cellulose, The phosphonic acid which has amino groups, such as a dextrin, gum arabic, and 2-aminoethylphosphonic acid The phenylphosphonic acid and naphthyl phosphonic acid which may have a substituent, alkyl phosphonic acid, Organic phosphonic acid, such as glycerol phosphonic acid, methylene diphosphonic acid, and ethylene diphosphonic acid, Organic phosphorus acids, such as a phenyl phosphonic acid which may

have a substituent, a naphthyl phosphoric acid, an alkyl phosphoric acid, and glycerophosphoric acid, Phenyl phosphinic acid, naphthyl phosphinic acid which may have a substituent, Although chosen out of the hydrochloride of the amine which has hydroxy groups, such as amino acid, such as organic phosphinic acid, such as an alkylphosphine acid and glycerophosphinic acid, a glycine, and beta-alanine, and a hydrochloride of triethanolamine, etc., two or more sorts may be mixed and you may use. [0093] The undercoat containing at least one sort of compounds chosen from the organic high-molecular-compound group which has the structural unit furthermore shown by the following formula is also desirable.

[0094]

[Formula 5]



[0095] R11 expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, and R12 and R13 become independent, respectively. A hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, an aryl group, [whether a permutation aryl group, -OR14, -COOR15, -CONHR16, -COR17, or -CN is expressed and] Or R12 and R13 may join together, may form a ring, and R14-R17 express independently an alkyl group or an aryl group, respectively. X expresses a hydrogen atom, a metal atom, and NR 18R19R20R21, and R18-R21 become independent, respectively. A hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, an aryl group, or a permutation aryl group is expressed, or R18 and R19 may join together, a ring may be formed, and m expresses the integer of 1-3.

[0096] This undercoat can be prepared by the following approaches. That is, it is the approach of an aluminum plate being immersed in the solution made dissolving the above-mentioned organic compound in organic solvents or those partially aromatic solvents, such as an approach of applied and drying and preparing the solution made dissolving the above-mentioned organic compound in organic solvents or those partially aromatic solvents, such as water or a methanol, ethanol, and a methyl ethyl ketone, on an aluminum plate, water or a methanol, ethanol, and a methyl ethyl ketone, making the above-mentioned compound sticking to it, washing and drying bywater etc. after that, and preparing undercoat. By the former approach, the solution of the concentration of 0.005 - 10 mass % of the above-mentioned organic compound can be applied by various approaches. moreover -- the latter approach -- the concentration of a solution -- 0.01 to 20 mass % -- it is 0.05 to 5 mass % preferably, and 20-90 degrees C of immersion temperature are 25-50 degrees C preferably, and immersion time amount is 2 seconds - 1 minute preferably for 0.1 seconds to 20 minutes. Acid, such as alkalis, such as ammonia, triethylamine, and a potassium hydroxide, and a hydrochloric acid, a phosphoric acid, can also adjust the solution used for this in the range of pH 1-12. Moreover, a yellow color can also be added for tone reproduction nature amelioration of an image recording ingredient. 2 - 200 mg/m2 is suitable for the amount of covering of undercoat, and it is 5 - 100 mg/m2 preferably. If there are few above-mentioned amounts of covering than 2 mg/m2, sufficient print durability ability will not be obtained. Moreover, it is the same even if larger than 200 mg/m2.

[0097] [Platemaking and printing] It is a general mode that the negative for printing of the positive type created as mentioned above is shipped, conveyed and kept with the product gestalt accumulated and packed among the negatives for printing where interleaving paper is inserted. Although it is the mode from which the lot which interleaving paper and a negative piled up is secured to an auto-loader from, and is conveyed, the location where platemaking is performed is equipped and fixed, and interleaving paper is removed after it by the auto-loader as a typical mode which is in charge of platemaking and printing, it is not limited to this. The location where platemaking is performed is on a printing machine

in a direct lithographic plate method. Image exposure and a development are performed to the negative from which interleaving paper was removed. As the light source of the activity beam of light used for image exposure, the light source which has luminescence wavelength in an infrared region from near-infrared is desirable, and you may not necessarily be a scanning mode, that is, although you may be a field exposure method, exposure of the scanning mode which uses solid state laser or semiconductor laser is desirable. As luminescence wavelength, 760-1080nm is desirable.

[0098] pH of a developer applicable to the negative for printing which can be used for this invention is the range of 9.0-14.0, and the developer which is in the range of 12.0-13.5 preferably. The alkali water solution known conventionally can be used for a developer (it is hereafter called a developer also including a replenisher). For example, inorganic alkali salt, such as a sodium silicate, this potassium, the 3rd sodium phosphate, this potassium, this ammonium, the 2nd sodium phosphate, this potassium, this ammonium, a sodium carbonate, this potassium, this ammonium, a sodium hydrogencarbonate, this potassium, this ammonium, way acid sodium, this potassium, this ammonium, a sodium hydroxide, this ammonium, this potassium, and this lithium, is mentioned. Moreover, organic alkali chemicals, such as monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, a monoethyl amine, diethylamine, triethylamine, mono-isopropylamine, diisopropylamine, a triisopropyl amine, n butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, ethyleneimine, ethylenediamine, and a pyridine, are mentioned. These alkali water solutions may be used by the one-sort independent, and may use two or more sorts together.

[0099] The developer with which the effectiveness by this invention is demonstrated among the above-mentioned alkali water solutions One is a with a pH of 12 or more called the so-called "silicate developer" water solution containing what mixed the silicon compound with the base and was used as silicic-acid alkali or it contained silicic-acid alkali as a base. Another more desirable developer is the so-called "non silicate developer" which did not contain silicic-acid alkali but contained nonreducing sugar (organic compound which has buffer action), and a base.

[0100] In the former, accommodation of development nature is possible for the water solution of an alkali-metal silicate by the silicon oxide SiO_2 , the ratio (generally it expresses with the mole ratio of $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$) of alkali-metal oxide M_2O , and concentration which are the component of a silicate. For example The mole ratios of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ which is indicated by JP,54-62004,A are 1.0-1.5 (namely, $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -- 1.0-1.5). As [indicate / the content of SiO_2 / by the water solution of the sodium silicate of 1 - 4 mass %, and JP,57-7427,B] / [M] is 0.5-0.75 (namely, $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ -- 1.0-1.5). $[\text{SiO}_2]$ -- The water solution of the alkali-metal silicate which contains at least 20% of potassium on the basis of the gram atom of the total alkali metal with which the concentration of SiO_2 is one to 4 mass %, and this developer exists in it is used suitably.

[0101] Moreover, the so-called "non silicate developer" which did not contain silicic-acid alkali but contained nonreducing sugar and a base is much more desirable, although applied to the development of the charge of a lithography plate of this invention. If the development of the charge of a lithography plate is performed using this developer, the front face of a sensitization layer is not degraded and the impression nature of a sensitization layer can be maintained in the good condition. Moreover, generally, although change of the streak width of face by Developer pH etc. is large, since the nonreducing sugar which have the buffer nature which suppresses fluctuation of pH are contained in the non silicate developer, it is advantageous [the charge of a lithography plate has narrow development latitude, and] compared with the case where the development liquid containing silicate is used. Furthermore, since nonreducing sugar cannot pollute an electric conductivity sensor, pH sensor, etc. for controlling liquid activity compared with silicate easily, the non silicate developer is advantageous also at this point. Moreover, the improvement effectiveness in epicritic (discrimination) of the image section and the non-image section is remarkable. In this invention, the contact (osmosis) to a developer important for epicritic or film physical-properties maintenance becomes mild, and this is presumed for being easy to come out of the difference of the exposure section and the unexposed section.

[0102] Said nonreducing sugar do not have the aldehyde group or ketone group of isolation, but it is the saccharide which does not show reducibility, and is classified into the glycoside which the trehalose

mold oligosaccharide which reduction radicals combined, and the reduction radical and nonsugar of a saccharide combined, and the sugar-alcohol which hydrogenated the saccharide and was returned to it, and all can be suitably used in this invention. In addition, in this invention, the nonreducing sugar indicated by JP,8-305039,A can be used suitably.

[0103] As said trehalose mold oligosaccharide, saccharose, trehalose, etc. are mentioned, for example. As said glycoside, an alkyl glycoside, a phenol glycoside, a mustard oil glycoside, etc. are mentioned, for example. As said sugar-alcohol, D, L-arabite, RIBITTO, xylitol, D, L-sorbitol, D, L-mannite, D, L-idit, D, L-talitol, ZURISHITTO, AROZURUSHITTO, etc. are mentioned, for example. Furthermore, the maltitol which hydrogenated the maltose of disaccharide, the reductant (restoration water candy) acquired by the hydrogenation of an oligosaccharide are mentioned suitably. Also in these nonreducing sugars, trehalose mold oligosaccharide and sugar-alcohol are desirable, and buffer action is in pH field where D-sorbitol, saccharose, a restoration water candy, etc. are moderate also in it, and it is desirable at the point which is a low price.

[0104] These nonreducing sugars may be used by kind independent, and may use two or more sorts together. As a content in said non silicate developer of said nonreducing sugar, 0.1 - 30 mass % is desirable, and 1 - 20 mass % is more desirable. There is an inclination to be hard to carry out the high inspissation if there is an inclination for sufficient buffer action to no longer be obtained with said content being under 0.1 mass % and 30 mass % is exceeded, and for the cost price to also become high.

[0105] Moreover, as a base used combining said nonreducing sugar, alkali chemicals better known than before, for example, inorganic alkali chemicals, organic alkali chemicals, etc. are mentioned. As inorganic alkali chemicals, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, phosphoric-acid 3 sodium, phosphoric-acid 3 potassium, phosphoric-acid 3 ammonium, phosphoric-acid disodium, phosphoric-acid 2 potassium, phosphoric-acid 2 ammonium, a sodium carbonate, potassium carbonate, an ammonium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, a potassium hydrogencarbonate, an ammonium hydrogencarbonate, sodium borate, a boric acid potassium, ammonium borate, etc. are mentioned, for example.

[0106] As organic alkali chemicals, monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, a monoethyl amine, diethylamine, triethylamine, mono-isopropylamine, diisopropylamine, a triisopropyl amine, n butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, ethyleneimine, ethylenediamine, a pyridine, etc. are mentioned, for example.

[0107] Said base may be used by kind independent and may use two or more sorts together. Also in these bases, a sodium hydroxide and a potassium hydroxide are desirable. Moreover, in this invention, as said non silicate developer, it can replace with concomitant use with nonreducing sugar and a base, and what used the alkali-metal salt of nonreducing sugar as the principal component can also be used.

[0108] Moreover, the alkaline buffer solution which turns into said non silicate developer from the weak acid and the strong bases other than said nonreducing sugar can be used together. as said weak acid -- a dissociation constant (electric dissociation exponent) -- the thing of 10.0-13.2 -- desirable -- for example, Pergmon Press Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution of shrine issue etc. -- it can choose from what is indicated.

[0109] Specifically 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propanol -1, trifluoro ethanol, Alcohols, such as trichloroethanol, a pyridine-2-aldehyde () a pyridine-4-aldehyde (etc. -- aldehydes, a salicylic acid, and a 3-hydroxy-2-naphthoic acid --) A catechol, a gallic acid, a sulfosalicylic acid, 3, 4-dihydroxy sulfonic acid, 3,4-dihydroxybenzoic acid and hydroquinone (said -- 11.56) -- The compound which has phenolic hydroxyl groups, such as pyrogallol, o-, m-, p-cresol, and REZORUSO Norian, Acetoxime, 2-hydroxy benzaldehyde oxime, a dimethylglyoxime, Oximes, such as ethane diamide dioxime and an acetophenone oxime Nucleic acid related compounds, such as an adenosine, inosine, a guanine, a cytosine, hypoxanthine, and a xanthin, other diethylamino methylphosphonic acid, benzimidazole valeraldehyde, etc. are mentioned suitably.

[0110] In said developer and replenisher, various surfactants and organic solvents can be added if needed in order to raise promotion of development nature, control, distribution of development dregs, or the parent ink nature of the printing version image section. As said surface active agent, an anion

system, a cation system, the Nonion system, and an amphoteric surface active agent are desirable. Furthermore, reducing agents, such as sodium salt of inorganic acids, such as hydroquinone, resorcinol, a sulfurous acid, and sulfurous-acid hydro acid, and potassium salt, and also an organic carboxylic acid, a defoaming agent, a water softener, etc. can be added to said developer and replenisher if needed.

[0111] After treatment of the image formation ingredient by which the development was carried out using said developer and replenisher is carried out with the rinse containing rinsing water, a surface active agent, etc., and the desensitization liquid containing gum arabic or a starch derivative. As after treatment in the case of using it as a printing version, said image formation ingredient can be used combining various these processings.

[0112] In recent years, in platemaking / printing industry, the auto-processor for printing is widely used for rationalization of a platemaking activity, and a standardization. This auto-processor sprays and carries out the development of each processing liquid pumped up with the pump from a spray nozzle, consisting of the development section and the after-treatment section generally, consisting of the equipment, each processing cistern, and spray equipment which convey the printing version, and conveying the printing version [finishing / exposure] horizontally. Moreover, how to make carry out immersion conveyance of the printing version with a guide-among liquid roll etc. into the processing cistern with which processing liquid was filled, and process is also learned recently. It can process in such automatic processing, supplementing each processing liquid with a replenisher according to throughput, the operating time, etc. Moreover, the so-called disposable mode of processing substantially processed with intact processing liquid is also applicable.

[0113] In the negative for positive type printing concerning this invention, when image exposure is carried out, negatives are developed and there are the image sections (for example, the remains of a film edge of a subject-copy film etc.) unnecessary for rinsing, a rinse, and/or the lithography version obtained by carrying out gum length, elimination of the unnecessary image section is performed. Although such elimination has the desirable approach of performing by rinsing after it applies to the unnecessary image section elimination liquid which is indicated by JP,2-13293,B and predetermined carries out time amount neglect as it is, the approach of developing, after irradiating the activity beam of light drawn with an optical fiber which is indicated by JP,59-174842,A at the unnecessary image section can also be used.

[0114] Burning processing is performed to consider as the lithography version of much more high print-durability, although presswork can be presented with it after the positive type printing version obtained as mentioned above applies desensitization gum by request. When carrying out the burning of the lithography version, it is desirable to process with counter etching liquid which is indicated by each official report of JP,61-2518,B, 55-28062, JP,62-31859,A, and 61-159655 in front of burning. The approach of immersing for it and applying the printing version as the approach into the bat which applied on the lithography version or filled counter etching liquid with sponge and the absorbent cotton into which this counter etching liquid was made to soak, spreading by the automatic coating machine, etc. are applied. Moreover, making it a squeegee, after applying, and making the coverage into homogeneity with a squeegee roller gives a more desirable result.

[0115] Generally 0.03 - 0.8 g/m² (dry mass) is suitable for the coverage of counter etching liquid. The lithography version with which counter etching liquid was applied is heated by the elevated temperature by a burning processor (for example, burning processor currently sold from Fuji Photo Film Co., Ltd. : "BP-1300") etc., after drying, if required. Although whenever [stoving temperature / in this case], and time amount are based also on the class of component which forms the image, its range for 1 - 20 minutes is desirable in 180-300 degrees C.

[0116] the processing to which the lithography version by which burning processing was carried out is suitably carried out from the former, such as rinsing and gum length, if needed -- ***** -- although things are made, when the counter etching liquid containing a water soluble polymer compound etc. is used, the so-called desensitization processing of gum length etc. can be omitted. the lithography version obtained by such processing is covered over the offset press etc. -- having -- many -- it is used for printing of several sheets.

[0117]

[Example] Hereafter, although this invention is explained according to an example, the range of this invention is not limited to these examples.

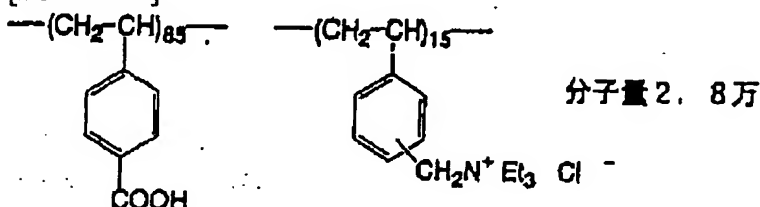
[0118] After washing the aluminum plate (quality of the material 1050) with an example 1 [production of substrate] thickness of 0.3mm by the trichloroethylene and degreasing, this front face was grained using a nylon brush and the PAMISU-water suspension of 400 meshes, and it often washed with water. It etched by being immersed in a sodium-hydroxide water solution for 9 seconds 25 45-degree C%, and it was immersed in the nitric acid for 20 seconds 20 more% after rinsing, and this plate was rinsed. The amounts of etching on the front face of graining at this time were about 3g/m². Next, after preparing the direct-current anodized coating of 3 g/m² by current density 15 A/dm², having used the sulfuric acid as the electrolytic solution for this plate 7%, it rinsed and dried, and further, it processed for 10 seconds at 30 degrees C with the specific silicate 2.5 mass % water solution, the following under coat liquid was applied, the paint film was dried for 15 seconds at 80 degrees C, and the substrate was obtained. The amount of covering of the paint film after desiccation was 15 mg/m².

[0119]

[Under coat liquid]

- The following high molecular compound 0.3g - methanol 100g - water 1g [0120]

[Formula 6]



[0121] [Formation of a positive type image recording layer] This example was performed by the method of a mode shown in drawing 1 R> 1 except having changed the DIP spreading method of the painting section of the negative spreading and the dryer for printing of drawing 1 into the wire bar spreading method. In the coater 12 shown in drawing 1, after wet coverage's having applied the coating liquid for lower layers of the following presentation with 19 cc/the wire bar of m² and making coverage into 1.0 g/m² on a substrate, it was conveyed by the dryer 15 and dried with the continuous system **** dryer (desiccation oven) of the convection-current heating method by warm air. the 1st section 16 – for 10 seconds, with the intake-air temperature of 160 degrees C, as for 2nd SEKUSHOUN 17, the desiccation for 40 seconds is set up with the intake-air temperature of 160 degrees C at the intake-air temperature of 140 degrees C, for 20 seconds and as for the 3rd section 18 so that it may be carried out.

[0122] It was conveyed and cooled by the cooling section 19, and temperature control of the base material with a lower layer which passed the dryer was carried out so that the base material temperature in the entry of the 2nd coater 22 might become 35 degrees C by accommodation of the temperature of the cooling style, and airflow performed by Inlet c and the exhaust port d. Then, in the 2nd coater 22, spreading was performed for wet coverage by the wire bar of 7.5 cc/m² in the coating liquid for image recording layers of the following presentation on a lower layer, and the total coverage was set to 1.2g/m². a negative sample is conveyed to a dryer after spreading -- having -- the 4th section 26 -- with the intake-air temperature of 120 degrees C, with the 5th section 27, desiccation for 20 seconds was performed with the intake-air temperature of 130 degrees C for 8 seconds, and was performed with the intake-air temperature of 150 degrees C with the 6th section 28 for 10 seconds, it was continuously cooled in the cooling section 29, and negative sample P' for positive type ***** printing was obtained.

[0123]

[Coating liquid for lower layers]

- The binder of N-(4-amino sulfophenyl) methacrylamide / acrylonitrile / methyl methacrylate (36/34/30: mass mean molecular weight 5000) 2.133g and cyanine-dye A (the following structure) A 0.109g, 4, and 4'-bis-hydroxyphenyl sulfone 0.126g and an anhydrous tetrahydrophthalic acid 0.190g and

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-248322

(P2003-248322A)

(43)公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2H025
B 0 5 D 7/24	3 0 3	B 0 5 D 7/24	3 0 3 E 2H096
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2H114
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 4D075
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-49707(P2002-49707)

(22)出願日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 三宅 秀夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 小田 晃央

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 印刷用原板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐傷性及び画像部と非画像部の識別性に優れ
ると共に、特に耐刷性能の優れた赤外線レーザ用ポジ型
の、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版
できるダイレクト製版用の印刷用原板の製造方法を提供
する。

【解決手段】 支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含む
層と、その上にアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を
含み、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増
大する画像記録層とを設けた重層構成の印刷用原板の製
造に際して、上記画像記録層の形成に用いる画像記録層
用塗布液の溶剤として上記下層の成分を20質量%以上
溶解しない溶剤を用いることを特徴とする印刷用原板の
製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、水不溶性でかつアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、その上に水不溶性でかつアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含み、赤外線レーザーの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が增大する画像記録層とを設けた重層構成の印刷用原板の製造に際して、前記画像記録層の形成に用いる画像記録層用塗布液の溶剤として前記下層の成分を20質量%以上溶解しない溶剤を用いることを特徴とする印刷用原板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷用原板の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、コンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の印刷用原板、就中耐傷性および現像のラチチュードが広く、特に耐刷性能に優れた印刷用原板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等から出力されるデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】この直接製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する赤外線吸収剤（以下、IR染料と呼ぶことがある）等とを必須成分とし、IR染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解するので画像部が像様に分布した平版印刷版が形成される。

【0004】しかしながら、このような赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する溶解耐性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰（画像部も溶け出して画像膜が薄くなる膜減り現象）や現像不良（非画像部が溶解し切れないうちに残る残膜現象）が起きやすいという問題があった。また、画像層も強度が低いので取扱いに表面に触れる等によっても、微細な傷が生じるなど、表面状態が変動しやすく、このような微細な傷やわずかな表面変動が生じた場合にも、その周辺の溶解性が増大してしまい、現像時に未露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良を引き起こすという問題があった。

【0005】このような問題は、赤外線レーザー用ポジ型

平版印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平版印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。即ち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

【0006】これに対し、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料におけるIR染料等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すために、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用すれば、膜減りを起こしたり、耐傷性を低下させたり、現像前の状態が不安定となるなどの問題を抱えている。一方、未露光部を強くするためバインダー樹脂の溶解性を低くすれば感度の低下が引き起こされる。したがって、画像部と非画像部との識別性を維持できる現像条件の範囲（現像ラチチュードという）が制約される。

【0007】このため、露光部では溶解抑制がなくなり、未露光部では溶解抑制が維持されるといった選択的な溶解抑制剤の開発が種々検討されており、これまで、特開平7-285275号公報等に、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料の記録層に、光熱変換剤と、熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質とを添加することによって、該層の溶解性を阻害し耐傷性を向上させる一方で、露光部では、光熱変換剤により変換された熱により該物質が分解されて、アルカリ可溶性樹脂の溶解抑制作用を失い、感度を向上させ得る技術が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの化合物を添加しても、溶解促進効果、識別性、膜物性及び感度の向上効果は、十分とはいえないまでも、ある程度見られるが、耐刷性能の改善はまだ不十分であって、耐刷性能の更なる改善が必要な状況にある。従って本発明の目的は、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の印刷用原板に関わる上記した従来の技術の欠点を克服し、現像におけるディスクリミネーション即ち画像部と非画像部との識別性を向上させ、耐傷性を改善させると共に、特に耐刷性能を十分向上させた印刷用原板を得る手段を提示することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、耐傷性と現像における識別性に代表される上記の解決課題が従来か

ら使用素材面から検討されてきているにも拘らず、いまだに充分な解決に至っていないことに鑑みて、印刷用原板の製造条件に着目して鋭意検討を行なったところ、画像記録層を塗設する際の画像記録層用塗布液の使用溶剤の特性によって画像膜の機械的性質、就中耐刷性能が著しく影響されることを見出し、この発見に基づいてさらに検討を重ねた結果、発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の通りである。

【0010】(1)支持体上に、水不溶性でかつアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、その上に水不溶性でかつアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含み、赤外線レーザーの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する画像記録層とを設けた重層構成の印刷用原板の製造に際して、前記画像記録層の形成に用いる画像記録層用塗布液の溶剤として前記下層の成分を20質量%以上溶解しない溶剤を用いることを特徴とする印刷用原板の製造方法。

【0011】重層構成の印刷用原板の塗布においては、通常下層の塗布に続けて、又は下層を乾燥した後、上層を塗布するが、本発明においては、上層即ち画像記録層の形成に用いる画像記録層用塗布液の溶剤として下層の成分を20質量%以上溶解しない溶剤を用いること、即ち画像記録層への下層成分の混入を抑制することによって、得られた原板が現像の際に画像部の溶解性が減り(膜減りの減少)、非画像部の溶解が促進され(残膜の減少)、結果として現像ラチチュードが拡大され、かつ傷もつき難くなり、特に耐刷性能が顕著に向上することが特徴である。

【0012】上記の印刷用原板の製造における画像記録層用塗布液の溶剤の選択が、印刷用原板の耐傷性や現像ラチチュード、就中耐刷性能に及ぼす意外で顕著な効果の発現機構は定かではないが、次のように推定される。即ち、一般に、重層構成の印刷用原板では、現像における識別性の確保等の観点から、下層を溶解し易く、上層を下層より溶解し難い設計となっている。このため、一般に、下層には溶解促進機能を有する成分が含まれている。この溶解促進機能を有する成分が、上層塗布の際、上層に溶出されれば、これが上層の溶解性を増し、上層からの現像液の浸透が促進され、現像液の感光層(特に支持体近傍)への影響が大きくなり、支持体への感光層の密着力が減少するなどの結果として、耐刷性能が劣化するものと考えられる。したがって、本発明のように、上層用塗布液の溶剤として、上記溶解促進機能を有する成分などの下層成分を溶解し難い溶剤を選択することにより、上記溶解促進機能を有する成分などの下層成分の上層への溶出が抑制され、感光層が現像液の影響を受け難くなり、その結果耐刷性能の劣化が阻止され、従来より耐刷性能が顕著に向上されるものと推定される。

【0013】上記溶解促進機能を有する成分などの下層成分の上層への溶出は、耐刷性能の劣化を招くのみなら

ず、上層の耐現像性(レジスト性)を弱め、そのため現像ラチチュードや耐傷性などを悪化させるが、本発明のように上層用塗布液の溶剤を選択して、溶解促進機能を有する成分などの下層成分の上層への溶出を抑制すれば、上層の耐現像性が向上され、現像ラチチュードや耐傷性なども改善される。また、例えば、印刷用原板の長時間にわたる連続的製造において、長時間にわたり上層用塗布液の塗布が連続的に行なわれるような場合、上層用塗布液への下層成分の溶出が抑制されれば、長時間にわたり上層用塗布液の組成の変化が抑制されるので、長時間安定性して印刷用原板を連続的に製造することができ

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の印刷用原板の製造方法は、水不溶性でかつアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、その上に水不溶性でかつアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含み、赤外線レーザーの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する画像記録層とを支持体上に設けるに際して、上記画像記録層の形成に用いる画像記録層用塗布液の溶剤として上記下層の成分を20質量%以上溶解しない溶剤を用いることを特徴とする重層構成の印刷用原板の製造方法である。はじめに本発明の製造方法が適用される重層構成の印刷用原板について説明し、ついでその製造方法について述べる。

【0015】〔アルカリ可溶性樹脂〕次に、本発明に用いる印刷用原板の画像記録層に含有されるアルカリ可溶性樹脂(高分子化合物)について説明する。本発明に用いる印刷用原板の画像記録層には、水不溶性且つアルカリ水溶性の高分子化合物(以下、適宜、アルカリ可溶性高分子またはアルカリ可溶性樹脂とも称する)が含有される。該アルカリ可溶性高分子とは、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る画像記録層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

【0016】アルカリ可溶性高分子としては、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、(3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0017】(1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が

挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0018】フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシシチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシシチレン、m-ヒドロキシシチレン、p-ヒドロキシシチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、トープチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0019】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

【0020】(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0021】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0022】更に、アルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合質量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0023】本発明に用いる印刷用原板において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。アルカリ可溶性を付与するモノマー成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0024】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させることができる他のモノマー成分としては、下記(m1)~(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。尚、アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0025】(m1)2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、

アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0026】(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0027】本発明に用いる印刷用原板においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、質量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、質量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。また、アルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアル

デヒド樹脂等の樹脂である場合には、質量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好ましい。

【0028】本発明に用いる印刷用原板において、上層に用いるアルカリ可溶性高分子は画像形成性、塗布溶剤溶解性の点からクレゾールホルムアルデヒド樹脂といったノボラック樹脂が好ましい。下層のアルカリ可溶性高分子は現像液溶解性、塗布溶剤溶解性の観点から(2)のスルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物又は(3)の活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物を有する樹脂が好ましい。

【0029】これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせて使用してもよく、下層の全固形分中、30~99質量%、好ましくは40~95質量%、特に好ましくは50~90質量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子の添加量が30質量%未満であると下層の耐久性が悪化し、また、99質量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0030】〔赤外線吸収剤〕本発明に用いる印刷用原板に含有される赤外線吸収剤(以下、赤外線吸収染料と呼ぶこともある。)は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限されるものではなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

【0031】本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ヒラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フクロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0032】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0033】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、ま

た、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、特に好ましく用いられる。また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0034】本発明に用いる印刷用原板において赤外線吸収剤は、全固形分に対し0.01~50質量%、好ましくは0.1~50質量%、特に好ましくは0.1~30質量%の割合で添加することができる。染料の添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなる傾向があり、また50質量%を超えると各層の均一性が失われ、各層の耐久性が悪くなる傾向がある。

【0035】[溶解性阻害化合物]本発明に用いる印刷用原板のインヒビション(溶解性阻害)を高める目的で、該画像記録層に、種々のインヒビターを含有させることができる。該インヒビターとしては特に限定されないが、4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が挙げられる。

【0036】4級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリールアンモニウム塩、ジアルキルジアリールアンモニウム塩、アルキルトリアリールアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩が挙げられる。具体的には、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラベンチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトララウリルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラナフチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラステアリルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリエチルアンモニウムブロミド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロ

ミド、ジベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、トリステアリルメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メチルピリジニウムブロミド等が挙げられる。

【0037】4級アンモニウム塩の添加量は画像形成層の全固形分量に対して固形分で0.1~50%であることが好ましくは、1~30%であることがより好ましい。0.1%以下では溶解性阻害効果が少なくなり好ましくない。また、50%以上添加した場合は、バインダーの製膜性に悪影響を与えることがある。

【0038】ポリエチレングリコール化合物としては、特に限定されないが、下記構造のものが挙げられる。

【0039】 $R^1 - \{ -O - (R^3 - O -)_n - R^2 \}_m$

【0040】(R^1 は多価アルコール残基又は多価フェノール残基、 R^2 は水素原子、 $C_{1\sim 25}$ の置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキロイル基、アリール基又はアリーロイル基、 R^3 は置換基を有しても良いアルキレン残基を示す。 m は平均で10以上、 n は1以上4以下の整数である。)

【0041】上記構造のポリエチレングリコール化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレングリコールソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

【0042】これらの具体例を示すと、ポリエチレングリコール1000、ポリエチレングリコール2000、ポリエチレングリコール4000、ポリエチレングリコール10000、ポリエチレングリコール20000、ポリエチレングリコール5000、ポリエチレングリコール100000、ポリエチレングリコール200000、ポリエチレングリコール500000、ポリプロピレングリコール1500、ポリプロピレングリコール3000、ポリプロピレングリコール4000、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポ

リエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールジステアリルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル、ポリエチレングリコールジベヘニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルエーテル、ポリプロピレングリコールフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールジラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールアセチルエステル、ポリエチレングリコールジアセチルエステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコールラウリルエステル、ポリエチレングリコールジラウリルエステル、ポリエチレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールセチル酸エステル、ポリエチレングリコールステアロイルエステル、ポリエチレングリコールジステアロイルエステル、ポリエチレングリコールベヘン酸エステル、ポリエチレングリコールジベヘン酸エステル、ポリプロピレングリコールアセチルエステル、ポリプロピレングリコールジアセチルエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールグリセリンエーテル、ポリプロピレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレングリコールソルビトールエーテル、ポリプロピレングリコールソルビトールエーテル、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリエチレングリコール化ペンタメチレンヘキサミンが挙げられる。

【0043】ポリエチレングリコール系化合物の添加量は画像形成層の全固形分量に対して固形分で0.1~50%であることが好ましく、1~30%であることがより好ましい。0.1%以下では溶解性阻害効果が少なく好ましくない。また50%以上添加した場合、バインダーと相互作用できないポリエチレングリコール化合物が現像液の浸透を促進し、画像形成性へ悪影響を与えることがある。

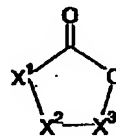
【0044】また、上記インヒビション（溶解性阻害）改善の施策を行った場合、感度の低下が生じるが、この

場合、ラクトン化合物を添加物することが有効である。このラクトン化合物は、露光部に現像液が浸透した際、現像液とラクトン化合物が反応し、新たにカルボン酸化合物が発生し、露光部の溶解に寄与して感度が向上するものと考えられる。ラクトン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式（L-I）及び一般式（L-II）で表される化合物が挙げられる。

【0045】

【化1】

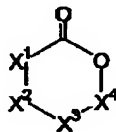
一般式（L-I）



【0046】

【化2】

一般式（L-II）



【0047】一般式（L-I）及び一般式（L-II）において、X¹、X²、X³及びX⁴は、環の構成原子又は原子団であって、同じでも異なってもよく、それぞれ独立に置換基を有してもよく、かつ一般式（L-I）におけるX¹、X²及びX³の少なくとも一つ及び一般式（L-II）におけるX¹、X²、X³及びX⁴の少なくとも一つは、電子吸引性置換基又は電子吸引性基で置換された置換基を有する。X¹、X²、X³及びX⁴で表される環の構成原子又は原子団は、環を形成するための二つの単結合を有する非金属原子又は該非金属原子を含む原子団である。好ましい非金属原子又は非金属原子団は、メチレン基、スルフィニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、硫黄原子、酸素原子及びセレンウム原子から選ばれる原子又は原子団であって、より好ましくは、メチレン基、カルボニル基及びスルホニル基から選ばれる原子団である。

【0048】一般式（L-I）におけるX¹、X²及びX³の少なくとも一つ又は一般式（L-II）におけるX¹、X²、X³及びX⁴の少なくとも一つは、電子吸引性基を有する。本明細書において電子吸引性置換基は、ハメットの置換基定数σ_pが正の値を取る基を指す。ハメットの置換基定数σ_pについては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。ハメットの置換基定数σ_pが正の値を取る電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（σ_p値：0.06）、塩素原子（σ_p値：0.23）、臭素原子（σ_p値：0.23）、ヨウ素原子（σ

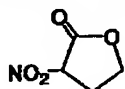
p値: 0.18))、トリハロアルキル基(トリプロモメチル(σp 値: 0.29)、トリクロロメチル(σp 値: 0.33)、トリフルオロメチル(σp 値: 0.54))、シアノ基(σp 値: 0.66)、ニトロ基(σp 値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σp 値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σp 値: 0.50)、ベンゾイル(σp 値: 0.43))、アルキニル基(例えば、 $C\equiv CH$ (σp 値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(σp 値: 0.45)、フェノキシカルボニル(σp 値: 0.44))、カルバモイル基(σp 値: 0.36)、スルファモイル基(σp 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、オキソ基、ホスホリル基等が挙げられる。

【0049】好ましい電子吸引性基は、アミド基、アゾ基、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭*

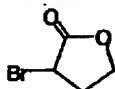
*素数1～5のアシル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～9のアリールスルホニル基、炭素数1～9のアルキルスルフィニル基、炭素数6～9のアリールスルフィニル基、炭素数6～9のアリールカルボニル基、チオカルボニル基、炭素数1～9の含フッ素アルキル基、炭素数6～9の含フッ素アリール基、炭素数3～9の含フッ素アリル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。より好ましくは、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数6～9のアリールスルホニル基、炭素数6～9のアリールカルボニル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。以下に、一般式(L-I)及び一般式(L-II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0050】

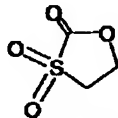
【化3】



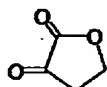
(LI-1)



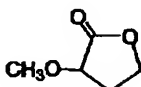
(LI-2)



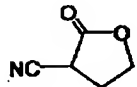
(LI-3)



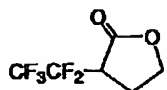
(LI-4)



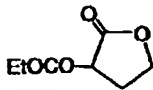
(LI-5)



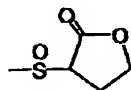
(LI-6)



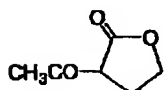
(LI-7)



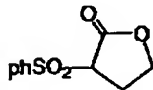
(LI-8)



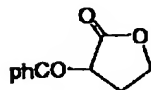
(LI-9)



(LI-10)



(LI-11)



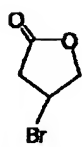
(LI-12)

【0051】

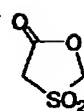
※ ※【化4】



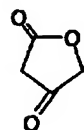
(LI-13)



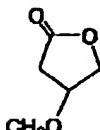
(LI-14)



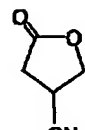
(LI-15)



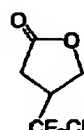
(LI-16)



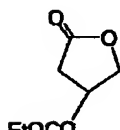
(LI-17)



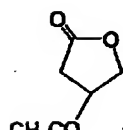
(LI-18)



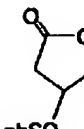
(LI-19)



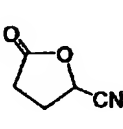
(LI-20)



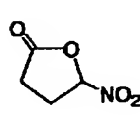
(LI-21)



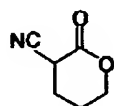
(LI-22)



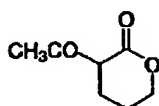
(LI-23)



(LI-24)



(LII-1)



(LII-2)

【0052】一般式(L-I)及び一般式(L-II)で表される化合物の添加量は、ホシ型画像記録層の全固形分量に対して固形分で0.1~50%が好ましくは、1~30%がより好ましい。0.1%以下では効果が少なく、50%以上添加した場合、画像形成性が劣る。なお、この化合物は現像液と反応するため、選択的に現像液を接触することが望まれる。このラクトン化合物は、いずれか一種を用いても、併用してもよい。また2種類以上の一般式(L-I)の化合物、又は2種類以上の一般式(L-II)の化合物を合計添加量が上記範囲内で任意の比率で併用してもよい。

【0053】また、本発明に用いられる印刷用原板においては更に、熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を含有することが、露光部未露光部の差を更に拡大する点から好ましい。この「熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質」としては、特に限定されないが、種々のオ*50

*ニウム塩、キノンジアジド化合物類等が挙げられる。特に熱分解性の点から、オニウム塩であることが好ましい。

【0054】オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウ

ム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。本発明に用いる印刷用原板において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものが挙げられる。

【0055】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。上記物質の添加量は、好ましくは0.1~50質量%、更に好ましくは0.1~30質量%、特に好ましくは0.3~30質量%である。

【0056】好適なキノンジアジド類としては α -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用い

られる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 α -キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性樹脂の溶解抑制能を失うことと、 α -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により下層の溶解性を助ける。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0057】さらにナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書に記載されているものを挙げることができる。本発明で使用される α -キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは下層全固分に対し、1~50質量%、更に好ましくは5~30質量%、特に好ましくは10~30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。 α -キノンジアジド化合物の添加量が、1質量%未満だと画像の記録性が悪化し、また、

50質量%を越えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0058】なお、分解性の観点から熱分解性物質は、オニウム塩がより好ましい。この熱分解性の高いオニウム塩を用いることにより、露光部の該熱分解性物質の分解をより促進し、露光部未露光部のディスクリミネーションを向上させていると考えられる。但し、熱分解性であり、熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質は経時安定性、白灯安全性の点から、下層に加えることが好ましい。さらに、本発明の要件である下層成分の溶解性を抑制する溶剤を用いることはこの熱分解性物質も上層へ溶出されないため、特に好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩が特に好ましい。

【0059】本発明に用いる印刷用原板は、上記した成分を必須成分として含有する画像記録層を支持体上に設けられたものであるが、これら画像記録層は、少なくとも2層以上の重層構成であってもよい（以下便宜上、上側層と下側層とからなる2層の場合を説明する。なお、画像記録層と支持体の間に設けられる前記下層と区別するため、上側層、下側層と呼ぶ）。その場合上側層と下側層を構成する、アルカリ可溶性樹脂は、上記に説明したアルカリ可溶性樹脂を適用することができるが、上側層は、下側層よりもアルカリに対する溶解性が低いものであるのが好ましい。また、赤外線吸収剤は、各層において異なる赤外線吸収剤であってもよく、また各層に複数の化合物からなる赤外線吸収剤を用いてもよい。含有させる量としては、いずれの層に用いる場合にも、上記した通り、添加する層の全固形分に対して0.01～50質量%、好ましくは0.1～50質量%、特に好ましくは0.1～30質量%の割合で添加することができる。複数の層に添加する場合は、添加量の合計が上記範囲になるように添加することが好ましい。

【0060】上記した熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質は、経時により一部分解することもあり得るので、画像記録層が重層構成の場合には、下側層に含有させるのが効果的であるが、いずれの層であっても、また両層であってもよい。含有させる量としては、上記した通りである。複数の層に添加する場合は、添加量の合計が上記範囲になるように添加することが好ましい。また、ラクトン化合物は、重層構成の場合には、上側層に含有させるのが効果的であるが、いずれの層であっても、また両層であってもよい。

【0061】〔その他の成分〕前記画像記録層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。

【0062】例えば、画像部と非画像部との識別性（デ

ィスクリミネーション）の強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号に記載されているような、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。このような化合物は、重層の場合には上側層、下側層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上側層に含有させることである。添加量としては、層材料中に占める割合が0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0063】本発明に用いる印刷用原板中には、キズに対する抵抗力を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、US6117913号公報に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルなどを挙げることが出来る。このような化合物は、重層構成の場合には下側層、上側層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上側層に含有させることである。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0064】また、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、リン酸基を挙げることが出来る。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げることが出来る。このような化合物は、重層の場合には下側層、上側層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.05～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%である。5%より多いと各層の現像液に対する溶解性が増加してしまい、好ましくない。

【0065】また、本発明においては、ディスクリミネーションを向上させる目的で相互作用性の高い化合物を含んでもよい。溶解抑制剤としては、特開平11-119418号公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられ、具体例として、4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホンを用いることが好ましい。このような化合物は、重層の場合には下側層、上側層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、それぞれ層を構成する材料中に占める割合が0.05～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

【0066】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、

テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3'', 5''-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層を構成する材料中に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15質量%、特に好ましくは0.1~10質量%である。

【0067】また、画像記録層用塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。これらは、画像記録層が、重層構成の場合には、いずれか一方又は両方に用いることができる。

【0068】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。

【0069】シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体

が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534、独Tegco社製Tegco Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコンを挙げることができる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の塗布液材料中に占める割合は、0.05~15質量%が好ましく、より好ましくは0.1~5質量%である。

【0070】さらに、画像記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0071】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01~10質量%、好ましくは0.1~3質量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。これらは、ポジ型画像記録層が、重層構成の場合には、いずれか一方又は両方に用いることができる。

【0072】更に本発明の印刷版材料中には必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、

リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0073】また、下層には、一般に、下層の溶解性を上層よりも高く設定するために、溶解促進機能を有する成分が含有される。この溶解促進機能を有する成分としては、酸基を有し疎水性の置換基の少ない化合物が挙げられる。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、安息香酸、アルキル置換安息香酸、トルエンスルホン酸、ハイドロキノン、ピロガロール等があるが、他にも、前述した環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類等が挙げられる。

【0074】本発明が目的とする印刷用原板は、画像記録層及び下層を構成する上記各成分をそれぞれ別々に溶媒に溶かして画像記録層用塗布液及び下層用塗布液をそれぞれ別々に調製し、適当な支持体上に、まず下層用塗布液、次いで画像記録層用塗布液の順序で順次塗布することにより形成することができる。画像記録層用塗布液及び下層用塗布液の各溶媒の組成は、それぞれの構成成分に応じて適宜選択することができ、また画像記録層が重層構成の場合にも上側層と下側層の各塗布液の各溶媒組成をそれぞれ好ましい組成に適宜設計することができる。

【0075】本発明においては、上記画像記録層用塗布液の調製に当たり、溶剤として、溶解促進機能を有する成分などの下層成分を20質量%以上溶解しない溶剤を用いることが肝要であり、13質量%以上溶解しない溶剤が好ましく用いられ、10質量%以上溶解しない溶剤が更に好ましく用いられる。13質量%以上溶解しない溶剤を用いれば、感光層の耐現像性が一層向上し、10質量%以上溶解しない溶剤を用いれば、製造安定性も一層向上する。かかる溶剤を用いることによって前記した本発明の目的を達成することができる。ここで、下層成分を20質量%以上溶解しないとは、下層表面に溶剤が接触していても下層成分の溶出質量%が20質量%未満であることを意味する。

【0076】これは、例えば、画像記録層用塗布液を、バーコーターにより塗布する場合、余剰塗布液は塗布液貯槽に還流され、再度バーコーターの塗布ヘッドに送液される操作が繰り返されるが、このような場合でも、画像記録層用塗布液中における下層成分の平衡含有濃度が20質量%未満であることを意味する。上記の画像記録層用塗布液に用いる溶剤の下層成分の溶解制限に関する問題は、下層成分の溶解性との相対的問題であって、この溶剤の下層成分の溶解制限は、溶剤の組成の選択によって達成できるほか、下層成分の溶解性の制御によっても達成できる。

【0077】本発明で用いる画像記録層用塗布液の溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、

メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。また、使用に当たっては、下層の溶解量が20質量%以下となるように、好ましくは13質量%以下となるように、下層の組成に応じて上記溶剤の中から好ましい組合せ、混合比、溶剂量などの設定が行われる。下層組成にもよるが、通常、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール等が好ましく用いられる。

【0078】本発明においては、上記のように、下層を塗布した後、それに隣接して画像記録層が塗布されるが、その際、上記した下層成分の溶解促進機能を有する成分などの画像記録層用塗布液への溶出の問題のほか、次のような問題もある。即ち、画像記録層用塗布液の溶剤として、下層のアルカリ可溶性高分子を溶解させ得る溶剤を用いると、画像記録層と下層の層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、本発明で目的とする印刷用原板の2層を有することによる効果が損なわれる恐れがあり、好ましくない。このため、画像記録層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性高分子に対する貧溶剤であることが望ましい。また、本発明においては、上記の下層、上層の画像記録層、画像記録層が重層構成の場合の上側層と下側層などの各層の塗布液の各構成成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、必要に応じて適宜設定することができるが、一般に、1~50質量%が好ましい。

【0079】また、画像記録層が重層構成の場合には、上側層および下側層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、上側層は0.05~1.0g/m²であり、下側層は0.3~3.0g/m²であることが好ましい。上側層が0.05g/m²未満である場合には、画像形成性が低下し、1.0g/m²を超えると感度が低下する可能性がでてくる。また、前記の2層の合計で0.5~3.0g/m²であることが好ましく、塗布量が0.5g/m²未満であると被膜特性が低下し、3.0g/m²を超えると感度が低下する傾向にある。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、上側層および下側層の皮膜特性は低下する。

【0080】支持体上に下層および画像記録層を塗布す

る方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布、ホッパー塗布等を挙げることができる。中でも、バーコーター塗布、ディップ塗布及びホッパー塗布が好ましく用いられる。本発明においては、ボン型画像記録層には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、添加する層の全固形分中0.01~1質量%、さらに好ましくは0.05~0.5質量%である。

【0081】下層が支持体上に塗布された後、及び画像記録層がその上に塗布された後、あるいは下層と画像記録層が連続して塗布された後、それぞれ乾燥が行なわれる。乾燥方法としては、公知の一般的な方法を用いて行なわれる。例えば、塗布が行なわれた支持体に熱風を吹き付けて乾燥する対流加熱方法、特開昭60-149871号公報に記載の支持体の上下に配設した加熱板からの放射熱により乾燥する放射加熱方式、特開昭60-21334号公報や特開昭60-62778号公報に記載のローラー内部に熱媒体を導通し、支持体をこのローラーに接触させてローラー表面からの熱伝導により乾燥させる伝熱加熱方式などを用いることができる。

【0082】印刷用原板の現像性に関したは、これらの乾燥条件が過酷であれば、画像形成可能な現像液の電導度が高くなり（現像性が低くなり）、緩やかであれば、画像形成可能な現像液の電導度が低くなる（現像性が高くなる）傾向にある。所望の乾燥条件の選択は、送風温度、送風量、送風方向、接触熱媒体の温度と材質などの条件の調整によって行なわれる。

【0083】支持体上に下層とその上に画像記録層を設ける場合、下層の乾燥の後に支持体の温度を一旦所定温度まで下げてから画像記録層を塗布する。画像記録層の塗布の際の支持体の温度は性能への影響が大きいことが判明した。本発明においては、乾燥方式は上記のいずれでもよいが、画像記録層用塗布液の塗りつけ直前の（即ち塗布液が支持体に接する時の）支持体の温度を42℃以上にすることが好ましく、支持体温度をこのように高温にして塗布を始めることによって、耐傷性と画像部と非画像部の識別性が確保され、その結果、感光層の耐現像性が向上して画像形成可能な現像液の電導度の範囲が広がる。支持体温度制御がこのような効果をもたらす機構は不明であるが、前記したように支持体の温度が低い場合には、画像記録層の乾燥の所要時間が長くなるので、下層の溶解性成分が逃散し易くなり、乾燥条件が強化されると、逃散量が減少して下層の溶解速度の低下が防止できるためと推定している。

【0084】支持体の温度を低下させる方法には、冷風を吹き付ける方法、ローラー内部に冷媒体を導通し、支

持体をこのローラーに接触させ、ローラー表面からの熱伝導により冷却する方法、水などの低温環境を通過させる方法、低沸点の液体を噴射させて気化熱によって冷却する方法などが挙げられる。中でも、冷風を吹き付ける方法が好ましい。冷風の温度は50℃以下とすることが好ましい。より好ましくは30℃以下であり、10℃以下とするのが特に好ましい。

【0085】図1に、画像記録層の塗設の際の支持体温度として42℃以上を採用する本発明の印刷用原板の製造方法の一態様を示す。図1の態様では下層塗布・乾燥部1と画像記録層塗布・乾燥部2からなる。図1において、支持体Pは、ローラー搬送によって下層塗設部1の塗布装置12に送られる。塗布装置12は、本実施態様では、ディップ塗布方式であって支持体は、塗り付けローラー14によって塗布液13が塗りつけられる。塗布厚みは搬送速度、塗布液温度、塗布液固形物濃度及び塗布液粘度によって制御される。

【0086】本態様では、ディップ塗布方式が用いられているが、ホッパーコート方式をはじめ前記した任意の方法をとることもできる。下層の塗り付けを終わった支持体は、下層乾燥部15に搬送される。本態様の乾燥部は、第1セクション16、第2セクション17及び第3セクション18の3つのチャンバーからなり、それぞれのチャンバーには乾燥用温風取り入れ口bと乾燥用温風排出口aとが設けられており、吸排気量は、それぞれの吸気ダクトの温風取り入れ口付近に設けられた吸排気調節装置で制御される。各チャンバーの吸気口b、排気口aの流量は搬送物の乾燥質入り口と出口から不都合な空気の流入や排出がないように調節され、また乾燥空気量と温度とを独立に変更可能としてある。下層の乾燥を終えた下層塗布済み支持体は、冷風吹き込み口dと冷風排出口cを備えた冷却セクション19へ搬送され、ここで一旦所定の温度に冷却が施される。冷却風の温度は50℃以下が好ましい。更に好ましくは30℃以下、最も好ましい温度は10℃以下である。冷却後の支持体の温度は、20℃以下であり、好ましくは15~17℃であって下層を担持した支持体が所定の温度となって次の塗布工程に送られるように制御されている。

【0087】次いで下層を担持した支持体は、画像記録層塗設部2の塗布装置22に搬送され、本実施態様ではここでもディップコートによって画像記録層が塗布される。支持体は、塗り付けローラー24によって塗布液23が塗りつけられる。塗布厚みは搬送速度、塗布液温度、塗布液固形物濃度及び塗布液粘度によって制御される。本態様では、画像記録層もディップコート方式を用いるが、別の塗布方式を用いてもよい。画像記録層の塗り付けを終わった支持体は、画像記録層乾燥部25に搬送される。本態様の乾燥部は第1セクション26、第2セクション27及び第3セクション28からなり、それぞれのセクションには乾燥空気取り入れ口bと乾燥空気

排出口aとが設けられており、乾燥空気量と温度とを独立に変更可能としてある。下層の乾燥を終えた下層塗布済み支持体は、冷風吹き込み口d'と冷風排出口c'を備えた冷却セクション29へ搬送され、冷却が施され、平版印刷用原板P'ができあがる。塗布・乾燥装置から送り出される完成した印刷用原板の支持体側温度は、40℃以下であり、好ましくは22～35℃である。

【0088】〔支持体〕本発明に使用できる平版印刷用原板の支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸法的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0089】本発明に使用できる平版印刷用原板の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0090】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いること

ができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0091】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理が施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に関わる原板の支持体に施される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

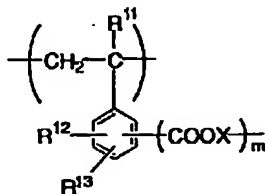
【0092】本発明に使用できる平版印刷用原板は、支持体上に少なくとも前記した下層とポジ型画像記録層を設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン

酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0093】さらに下記式で示される構造単位を有する有機高分子化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む下塗層も好ましい。

【0094】

【化5】



【0095】R¹¹は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R¹²及びR¹³はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、-OR¹⁴、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁶、-COR¹⁷若しくは-CNを表すか、又はR¹²及びR¹³が結合して環を形成してもよく、R¹⁴~R¹⁷はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、Xは水素原子、金属原子、NR¹⁸R¹⁹R²⁰R²¹を表し、R¹⁸~R²¹はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基若しくは置換アリール基を表すか、又はR¹⁸及びR¹⁹が結合して環を形成してもよく、mは1~3の整数を表す。

【0096】この下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20質量%、好ましくは0.05~5質量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。下塗層の被覆量は、2~200mg/m²が適当であり、好ましくは5~100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。

また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0097】【製版・印刷】上記のようにして作成されたポジ型の印刷用原板は、印刷用原板同士の間合紙が挿入された状態で積み重ねられて包装された製品形態で出荷され、輸送され、保管されるのが、一般的な態様である。製版・印刷に当たっての典型的な態様としては、オートローダによって、合紙と原板の重ねられた一組がオートローダに確保され、搬送され、製版が行われる位置に装着・固定され、そのあとで、合紙が取り去られる態様であるが、これに限定されない。製版が行われる位置は、直接刷版方式では、印刷機上である。合紙が除かれた原板には、像露光、現像処理が施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、また必ずしも走査方式でなくともよく、つまり面露光方式であってもよいが、固体レーザーあるいは半導体レーザーを使用する走査方式の露光が好ましい。発光波長としては、760~1080nmが好ましい。

【0098】本発明に使用できる印刷用原板に適用することのできる現像液は、pHが9.0~14.0の範囲、好ましくは12.0~13.5の範囲にある現像液である。現像液（以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ）には、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤が挙げられる。これらのアルカリ水溶液は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0099】上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が発揮される現像液は、一つは塩基としてケイ酸アルカリを含有した、又は塩基にケイ素化合物を混ぜてケイ酸アルカリとしたものを含有した、所謂「シリケート現像液」と呼ばれるpH12以上の水溶液で、もう一つのより好ましい現像液は、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖（緩衝作用を有する有機化合物）と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」である。

【0100】前者においては、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とア

ルカリ金属酸化物 M_2O の比率（一般に $[SiO_2]/[M_2O]$ のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、 SiO_2/Na_2O のモル比が1.0~1.5（即ち $[SiO_2]/[Na_2O]$ が1.0~1.5）であって、 SiO_2 の含有量が1~4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、 $[SiO_2]/[M]$ が0.5~0.75（即ち $[SiO_2]/[M_2O]$ が1.0~1.5）であって、 SiO_2 の濃度が1~4質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有している、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好適に用いられる。

【0101】また、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」が、本発明の平版印刷版材料の現像に適用するのには一層好ましい。この現像液を用いて、平版印刷版材料の現像処理を行うと、感光層の表面を劣化させることができなく、かつ感光層の着肉性を良好な状態に維持することができる。また、平版印刷版材料は、一般には現像ラチチュードが狭く、現像液pHによる画線幅等の変化が大きい、ノンシリケート現像液にはpHの変動を抑える緩衝性を有する非還元糖が含まれているため、シリケートを含む現像処理液を用いた場合に比べて有利である。更に、非還元糖は、シリケートに比べて液活性度を制御するための電導度センサーやpHセンサー等を汚染し難いため、この点でも、ノンシリケート現像液は有利である。また、画像部と非画像部との識別性（ディスクリミネーション）向上効果が顕著である。これは、本発明において識別性や膜物性維持のために重要な現像液との接触（浸透）がマイルドとなり、露光部及び未露光部の差が出やすくなっているためと推定される。

【0102】前記非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明において好適に用いることができる。なお、本発明においては、特開平8-305039号公報に記載された非還元糖を好適に使用することができる。

【0103】前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロース、トレハロース等が挙げられる。前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット、アロズリシット等が挙げられる。更に、二糖類のマルトースに水素添加したマルチトール、オリゴ糖の水素

添加で得られる還元体（還元水あめ）等が好適に挙げられる。これらの非還元糖の中でも、トレハロース型少糖類、糖アルコールが好ましく、その中でも、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめ、等が適度なpH領域に緩衝作用があり、低価格である点で好ましい。

【0104】これらの非還元糖は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記非還元糖の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、0.1~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。前記含有量が、0.1質量%未満であると十分な緩衝作用が得られなくなる傾向があり、30質量%を越えると高濃縮化し難く、また原価も高くなる傾向がある。

【0105】また、前記非還元糖と組み合わせて用いられる塩基としては、従来より公知のアルカリ剤、例えば、無機アルカリ剤、有機アルカリ剤等が挙げられる。無機アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等が挙げられる。

【0106】有機アルカリ剤としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン等が挙げられる。

【0107】前記塩基は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの塩基の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、本発明においては、前記ノンシリケート現像液として、非還元糖と塩基との併用に代えて、非還元糖のアルカリ金属塩を主成分としたものを用いることもできる。

【0108】また、前記ノンシリケート現像液に、前記非還元糖以外の弱酸と強塩基とからなるアルカリ性緩衝液を併用することができる。前記弱酸としては、解離定数（pKa）が10.0~13.2のものが好ましく、例えば、Pergamon Press 社発行のIonization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution 等に記載されているものから選択できる。

【0109】具体的には、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール-1、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール等のアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド、ピリジン-4-アルデヒド（等のアルデヒド）

ド類、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、カテコール、没食子酸、スルホサリチル酸、3, 4-ジヒドロキシスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、ハイドロキノン (同11. 56)、ピロガロール、o-, m-, p-クレゾール、レゾルソノール等のフェノール性水酸基を有する化合物、アセトキシム、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム、ジメチルグリオキシム、エタンジアミドジオキシム、アセトフェノンオキシム等のオキシム類、アデノシン、イノシン、グアニン、シトシン、ヒポキサンチン、キサンチン等の核酸関連物質、その他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸、ベンズイミダゾール、バルビツル酸等が好適に挙げられる。

【0110】前記現像液及び補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散又は、印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて、種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。前記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が好ましい。更に、前記現像液及び補充液には、必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤等を加えることができる。

【0111】前記現像液及び補充液を用いて現像処理された画像形成材料は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。前記画像形成材料を印刷版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0112】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0113】本発明に係るポジ型印刷用原板においては、画像露光し、現像し、水洗及び/又はリンス及び/又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部 (例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など) がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより

行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0114】以上のようにして得られたポジ型印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0115】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m² (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ:「BP-1300」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0116】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0117】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0118】実施例1

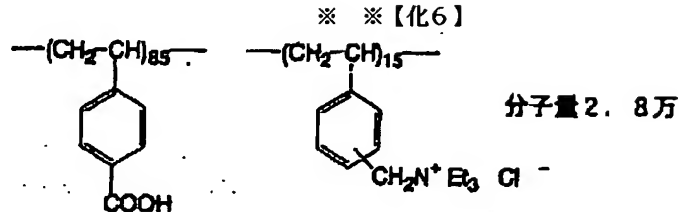
〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板 (材質1050) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15 A/dm²で3 g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で

15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は1 * 【0119】
5mg/m²であった。 *

〔下塗り液〕

・下記高分子化合物	0.3g
・メタノール	100g
・水	1g

【0120】



【0121】〔ボシ型画像記録層の形成〕本実施例は、図1の印刷用原板塗布・乾燥装置の塗設部のディップ塗布方式をワイヤーバー塗布方式に変更してある以外は図1に示した態様の方式で行なわれた。図1に示した塗布装置12において、基板上に下記組成の下層用塗布液をウェット塗布量が19cc/m²のワイヤーバーで塗布して塗布量を1.0g/m²としたのち、乾燥装置15

20 ★却セクション19に搬送されて冷却され、吸気口c、排気口dによって行なわれる冷却風の温度と風量の調節によって第2の塗布装置22の入り口での支持体温度が35℃となるように、温度調節された。続いて第2の塗布装置22において下層の上に下記組成の画像記録層用塗布液をウェット塗布量が7.5cc/m²のワイヤーバーで塗布が行なわれ総塗布量を1.2g/m²とした。塗布後、原板試料は乾燥装置に搬送され、第4セクション26では120℃の吸気温度で8秒間、第5セクション27では130℃の吸気温度で10秒間、第6セクション28では150℃の吸気温度で20秒間の乾燥が行なわれ、続いて冷却セクション29において冷却されてボシ型平版反印刷用原板試料P'が得られた。

【0122】乾燥装置を通過した下層付き支持体は、冷★

【0123】

〔下層用塗布液〕

・N-(4-アミノスルホフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (36/34/30：質量平均分子量5000) のバインダー

2.133g

・シアニン染料A (下記構造)	0.109g
・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.126g
・無水テトラヒドロフタル酸	0.190g
・p-トルエンスルホン酸	0.008g
・エチルバイオレットの対アニオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0.100g
・3-メトキシ-4-ジアゾフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート (熱分解性化合物)	0.03g
・フッ素系界面活性剤 (メガファックF176、大日本インキ工業(株)社製)	0.035g
・メチルエチルケトン	26.6g
・1-メトキシ-2-プロパノール	13.6g
・γ-ブチロラクトン	13.8g

【0124】

〔画像記録層 (上層) 用塗布液〕

・m, p-クレゾールノボラック (PR54046、住友デユレス製)	0.348g
・シアニン染料A (下記構造)	0.0192g
・テトラエチルアンモニウムプロミド	0.030g

37

38

・フッ素系界面活性剤（メガファックF176、大日本インキ化学工業（株）製）

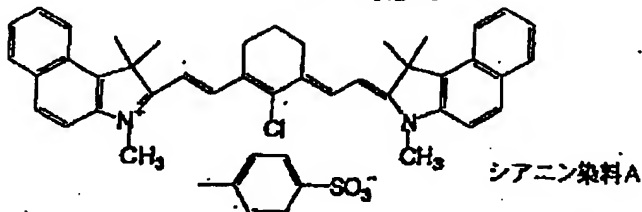
0.035g

・表1に示す組成の溶剤

表1に示す量

【0125】

* * 【化7】



【0126】

※ ※ 【表1】

表1

	上層塗布液の溶剤組成	下層成分の溶解量 (%)	膜減りを起こす電導度	耐拭性 (g)	耐刷性能
実施例1	メタクリレート	13	53	15	60万
実施例2	1-メチルピペリジン	11	53	17	65万
実施例3	シカヘキサン	13	51	13	55万
実施例4	メタクリレート/メタノール=5/1	13	51	13	53万
実施例5	メタノール	11	53	15	57万
比較例1	γ-ブチロラクトン	98	45	3	10万
比較例2	メタクリレート/γ-ブチロラクトン=10/1	50	45	5	13万
比較例3	メタクリレート/1-メチルピペリジン=1/1	26	47	5	15万

【0127】〔平版印刷用原板の評価〕得られたポジ型印刷用原板の各試料に対して、富士写真フイルム（株）製現像液DT-1を通常の方法で用いて現像を行ない、現像済み試料に関して以下に示すような下層成分の溶解性、上層用塗布液中の下層成分の混入量、感度、膜減りを起こす電導度、及び耐傷性の評価を行った。なお、評価試験は塗布後25℃で7日間保存したものについて行なった。尚、結果は表1に併せて記載する。

【0128】〔下層成分の溶解性〕下層のみを塗設したサンプルを上層用塗布液に用いた溶剤に30秒間浸漬し、水洗、乾燥した後、重量減少から計算した。

【0129】〔感度〕得られた平版印刷用原板をCreo社製Trendsetterにて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士写真フイルム（株）製現像液DT-1（希釈して、電導度45mS/cmとしたもの）で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光エネルギーを測定し、感度とした。数値が小さいほど高感度であると評価する。

【0130】〔膜減りを起こす電導度〕前記した方法で「記録層の露光部が膜減りを起こす電導度」を測定した。即ち、電導度の異なる数種の現像液を調製し、それぞれの電導度を測定し、前記画像露光を行った平版印刷版を、上記の各現像液で現像を行ない、未露光部（画像部）の画像濃度をGRETAG反射濃度計D196（Gretag Macbeth社製）で測定して、露光部（非画像部）が溶解されない限度の最も高い電導度を★50

★有する現像液で現像された平版印刷版の画像濃度を測定し、次に、この画像濃度から0.06以上少ない画像濃度となる画像部が形成された現像液の電導度を測定し、これを本発明における「膜減りを起こす電導度」とした。

【0131】〔耐傷性〕得られた平版印刷用原板1～8をHEIDON社製引っかき試験機を用いてサファイヤ（1.0mm）に荷重をかけてプレートを引っかき、その後、富士写真フイルム（株）製現像液DT-1（希釈して、電導度45mS/cmとしたもの）で現像し、傷が視認できる荷重を表示した。数値が大きいほど耐傷性に優れていると評価する。

【0132】上記表1から、画像記録層用塗布液の溶剤として、本発明に規定する溶剤を用いた印刷用原板（実施例1～5）は、本発明の規定を逸脱した溶剤を用いた比較例1～3に対して、上層（画像記録層）の下層溶解性が少なく、下層成分の混入量も少ない。これを反映して膜減りを起こす電導度に反映される画像部/非画像部の識別性も良好であり、耐傷性、耐刷性能ともに優れていることがわかる。

【0133】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、画像部と非画像部の識別性、耐傷性等に優れると共に、特に耐刷性能が顕著に向上された赤外レーザー用ポジ型印刷用原板を得ることができる。また、本発明の製造方法によれば、長時間にわたり画像記録層用塗布液の組成の変化が抑制されるので、長時間安定性して印刷用原板を連続的に製

造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の印刷基板製造方法の一態様の塗布・乾燥工程の概略説明図である。

【符号の説明】

P 支持体

P' 原板

1 下層塗布・乾燥部

2 画像記録層塗布・乾燥部

12 下層塗布装置

13 下層用塗布液

14 塗付けローラー

15 下層乾燥装置

16 第一乾燥セクション

17 第二乾燥セクション

18 第三乾燥セクション

19 冷却セクション

17 第二乾燥セクション

22 上層塗布装置

23 上層用塗布液

24 塗付けローラー

25 上層乾燥装置

26 第四乾燥セクション

10 27 第五乾燥セクション

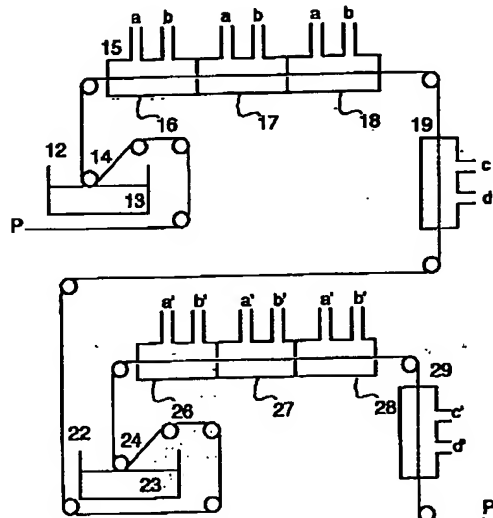
28 第六乾燥セクション

29 冷却セクション

a、a'、c、c' 排気口

b、b'、d、d' 吸気口

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

G03F 7/004

識別記号

505

FI

G03F 7/004

テマコード(参考)

505

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA12 AA13 AB03 AC08
AD03 CB42 CC11 DA35 DA40
FA17
2H096 AA06 BA11 CA05 EA04 EA23
GA08
2H114 AA04 AA23 AA27 AA28 BA02
BA10 DA41 DA64 EA01 EA03
EA08 GA01 GA34
4D075 AE03 BB44Z BB45Z BB48Z
CA02 DA03 DA04 DB05 DB06
DB07 DB18 DB33 DB36 DB37
DB40 DB48 DC16 DC27 EA07
EA45 EB12 EB13 EB14 EB20
EB22 EB32 EB37 EC07 EC17
EC30 EC60